Ein Massenspektrometer hoher Genauigkeit und Beiträge zur Messung der Isotopenhäufigkeit von Lithium

Karleugen Habfast

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554035_0001

Ein Massenspektrometer hoher Genauigkeit und Beiträge zur Messung der Isotopenhäufigkeit von Lithium

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt

von

Karleugen Habfast

aus

Tübingen/Neckar

November 1957

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Dickel
2. Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 1957

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1954 bis Juli 1957 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Dickel durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Dickel,

möchte ich für die vielen Anregungen und die tatkräftige Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Besonderen Dank schulde ich dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab, für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Herrn cand. phys. K. Kräutle danke ich für wertvolle Mithilfe und anregende Diskussionen.

Auch Herrn Werkmeister Zellner und seinen Mitarbeitern in der Werkstatt möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

INHALTSANGABE

Seite

Einleitung und Problemstellung 1

TEIL I: Der Umbau der Apparatur

I. Aufbau und Vakuumsystem 2

A) Mechanisches 3
B) Vakuum 4

II. Elektronik 10

A) Konstanthaltung 10
B) Spannungs- und Stromkonstanthalter 20
C) Emissionskonstanthalter 41
D) Mau-Marker, Magnetfeldmessung 52

TEIL II: Messungen

I. Justierung 63

A) Möglichkeiten zur Korrektur des Streufeldeinflusses 63
B) Ausmessung des Streufeldes 64
C) Justierung und Vergleich mit neueren ionenoptischen Theorien . . 67

II. Testmessungen 76

A) Auflösung und Messgenauigkeit am Beispiel der Edelgase 76
B) Reproduzierbarkeit und Messgenauigkeit am Beispiel organischer Mischungen. – Eichspektren 81
C) Nachweisempfindlichkeit am Beispiel einfacher Alkaliverbindungen 83

III. Die Isotopenhäufigkeit von Lithium 83

A) Übersicht, Oberflächenionisation 85
B) Der Emissionsmechanismus einer neueren Quelle 92

IV. Analyse organischer Mischungen 105

V. Zusammenfassung 108

Seite

TEIL III: Anhang

I. Literaturverzeichnis 110

II. Berechnung der Stabilisierungsschaltungen. 114

III. Abschätzung der Konstanz, die von der Elektronik eines Massenspektrometers zu fordern ist 124

Einleitung und Problemstellung

Für die Analyse von Gas- und Isotopengemischen, sowie für gewisse physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden (z.B. die Verfolgung von katalytischen Prozessen) verwendet man in manchen Fällen vorteilhaft ein Massenspektrometer.

Ein Selbstbau scheint trotz des vielfachen Angebots kommerzieller Apparate auch heute noch sinnvoll zu sein: Man kann die Konstruktion so wählen, dass das Gerät an alle vorkommenden Messprobleme anpassbar ist.

Allerdings sollte dann auch bei vorgegebenen Anforderungen mindestens dasselbe Ergebnis wie bei handelsüblichen Spektrometern erreicht werden.

Ein Massenspektrometer ist ein sehr komplexes Gerät. Die Genauigkeit des Ausmessens eines „peaks"[+)], auf das jede Messmethode am Massenspektrometer hinausläuft, hängt von sehr vielen Parametern ab.

Diese Parameter kann man in zwei Gruppen einteilen:

1. In solche, die durch experimentiertechnische Methoden von vornherein kontrollierbar sind.
Ihr Einfluss auf die Messgenauigkeit lässt sich rechnerisch abschätzen.

Hierher gehören:

(a) Die gesamte Spannungs- und Stromversorgung
(b) Die Messapparatur für den Ionenstrom
(c) Das Vakuum (teilweise)
(d) Ein Teil der Geräte für die Zuführung der Substanzen
(e) Ein Teil der Geometrie der Apparatur

2. In solche, deren Existenz erst durch die Beherrschung der ersten Gruppe eindeutig nachgewiesen werden kann. Ihr Einfluss auf die Messgenauigkeit kann dann experimentell abgeschätzt werden.

Dazu gehören:

(a) Die meisten Vorgänge bei der Ionenerzeugung
(b) Die Zuführung der Substanzen
(c) Die Feinheiten der Justierung
(d) Das Vakuum (Pumpsystem)

+) Neuerdings scheint sich für diesen bisher unübersetzten Ausdruck das deutsche Wort Kuppe einzubürgern. Dazu vergleiche man den neuesten Prospekt der Atlas-Werke AG., Bremen, über deren Isotopengerät IS 57 IV.

In verschiedenen Arbeiten am hiesigen Institut wurde in den letzten Jahren der Aufbau eines Massenspektrometers beschrieben. Im Hinblick auf Messgenauigkeit, Auflösungsvermögen und Reproduzierbarkeit des Instruments wurde aber noch nicht das erreicht, was wünschenswert erschien.

Es sollte deshalb im ersten Teil dieser Arbeit untersucht werden, auf welche Weise es möglich ist, den Einfluss der unter Ziffer 1 genannten Parameter auf das Messergebnis um ein bis zwei Grössenordnungen unter die gewünschte Fehlergrenze zu drücken.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte das Isotopenverhältnis von Lithium auf 0.5% genau bestimmt werden.
Ausserdem sollten einige Gasproben gemessen werden.

Darüber hinaus war ein gewisser Bedienungskomfort anzustreben. Damit meinen wir z.B. die Unabhängigkeit der Messgenauigkeit von äusseren Störquellen, gute Möglichkeit des weiteren Ausbaus, gute Reparaturmöglichkeit u.ä.

TEIL I

I. Aufbau und Vakuumsystem

A. Mechanisches

Der mechanische Aufbau, also die Art und Anordnung des Trennrohres, der Trennmagnet, das Ionenerzeugungs- und auffangsystem und die Gaseinlassanlage wurden mit einigen Abänderungen von einem früheren Gerät (Lit. 1) übernommen, oder werden in anderen Arbeiten (Lit. 2) am hiesigen Institut beschrieben. Die schematische Abb. A_1 gibt das Prinzip wieder, das zum grössten Teil den z.B. von A.O. NIER (1940, 1947) beschriebenen Geräten (Lit. 3) ähnelt. Abb. A_2 zeigt eine Gesamtansicht.

In tausendfacher Anwendung hat sich diese Art von Massenspektrometern als für unsere Zwecke am geeignetsten erwiesen.

Die waagrechte Anordnung des Trennrohres haben wir gewählt, weil sich so die sehr wichtige Justierung am bequemsten und genauesten ausführen lässt (Lit. 4).

Die Anordnung der elektronischen Geräte folgt der allgemein üblichen Bestrebung, möglichst alle zu überwachenden und zu regelnden Grössen von einer Schalttafel aus sehen und bedienen zu können.

Der feste Anbau des Gerätegestells an die übrige Apparatur ist in neuerer Zeit nicht mehr üblich (Lit. 5), hat aber wegen der engen Raumverhältnisse in unserem Laboratorium für uns gewisse Vorteile, genauso wie das vor der Schalttafel montierte Schreibpult.

Das grosse Gewicht des Trennmagneten (ca 180 kg) hat eine sehr stabile mechanische Konstruktion erfordert. Damit das Trennrohr nicht in kleine mechanische Schwingungen (z.B. durch die rotierende Vorvakuumpumpe) gerät, musste auch die Halte- und Justiervorrichtung für das Trennrohr sehr stabil gehalten werden.
Für den genauen senkrechten Einbau und zum Verschieben der beiden Spalte wurde eine spezielle Vorrichtung konstruiert, die es gestattet, die Stellung des Spaltes auf 0.1 mm genau und eine Verdrehung auf 0.1° genau zu bestimmen. Die Spalte können mit einer Schraube festgemacht werden.

Die Anordnung der elektronischen Geräte wurde so gewählt, dass sie sich am wenigsten untereinander beeinflussen. Da die Geräte beträchtliche Wärmemengen erzeugen ($\sim$ 0.5 Kcal/sec), musste für günstige Wärmeabfuhr gesorgt werden. Alle Transformatoren sind so eingebaut, dass ihr Streufeld auf die

anderen Einzelteile von kleinstem Einfluss ist.
Die Geräte hinter der Schalttafel sind durch doppelte Wände, die mit Glaswolle ausgefüllt sind, voneinander getrennt.
Die wichtigsten Kontrollmassnahmen an den Geräten und das Nachstellen gewisser Potentiometer können ohne Ausbau aus dem Gestell vorgenommen werden.

Im übrigen wurde ganz allgemein nach der Regel verfahren, dass für die Betreuung und Reparatur der Apparatur nicht mehr als $^1/_{10}$ der Messzeit verloren gehen sollte (Lit. 6).

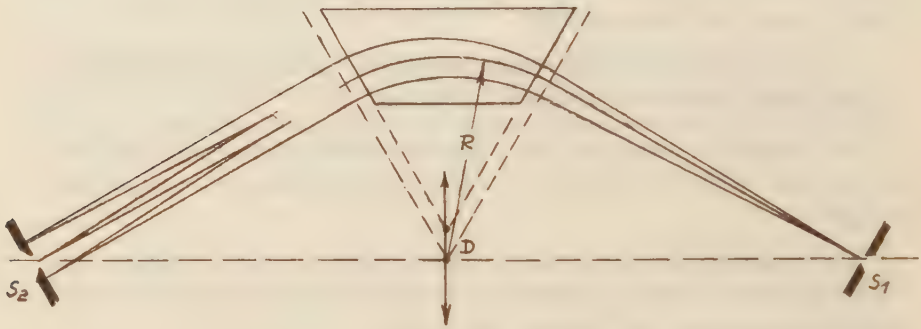


Abb. A_1

B. Das Vakuumsystem

Das Vakuumsystem eines Massenspektrometers enthält grundsätzlich 2 Teile:

(a) Die Hochvakuumerzeugung im Trennrohr und in der Ionenquelle .
(b) Die Apparatur zur Zuführung einer gas- oder dampfförmigen Substanz .

Da wir die Substanzzuführung von einem früheren Gerät (Lit. 1) im wesentlichen übernommen haben, wollen wir uns hier auf die Beschreibung der Hochvakuumanlage beschränken und Änderungen an (b) bei dem entsprechenden Messproblem begründen.

Um Streuungen und Energieverluste der Ionen zu vermeiden, ist es wesentlich, sowohl in der Ionisationskammer als auch im Trennrohr, den Druck mindestens so klein zu halten, dass die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle grösser als die Gefässdimensionen ist (Molekular-Strömung). Streuung der Ionen erzeugt eine Verbreiterung der „peaks", vor allem im unteren Teil (Lit. 7). In welchem Mass diese Verbreiterung eintritt, haben BLEARS u. METTRICK (Lit. 8) untersucht. Abb. V_1 und V_2 geben deren Ergebnisse wieder. Aus V_2 ergibt sich, dass unter-

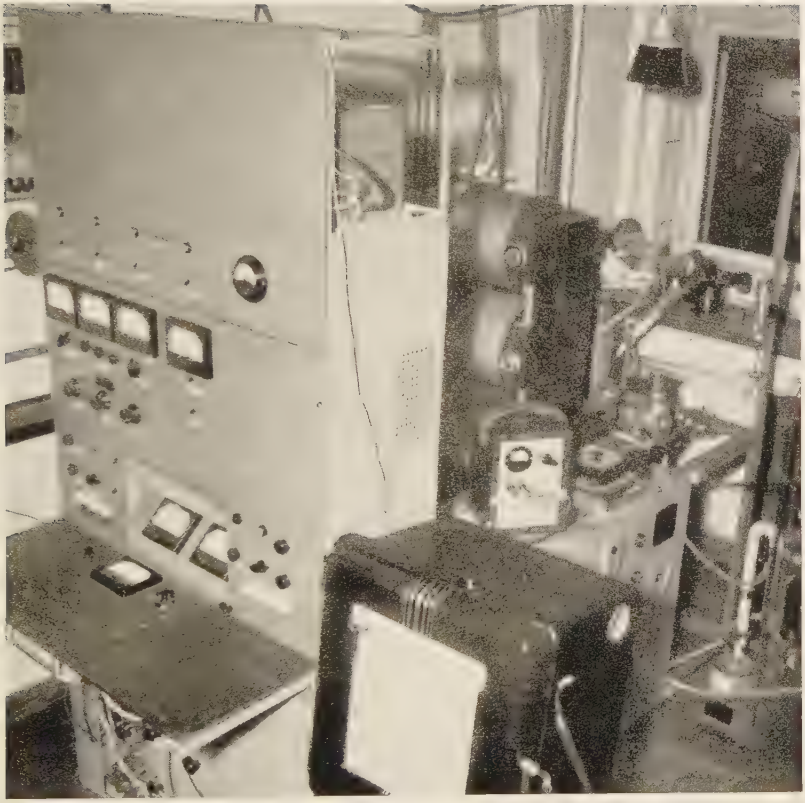
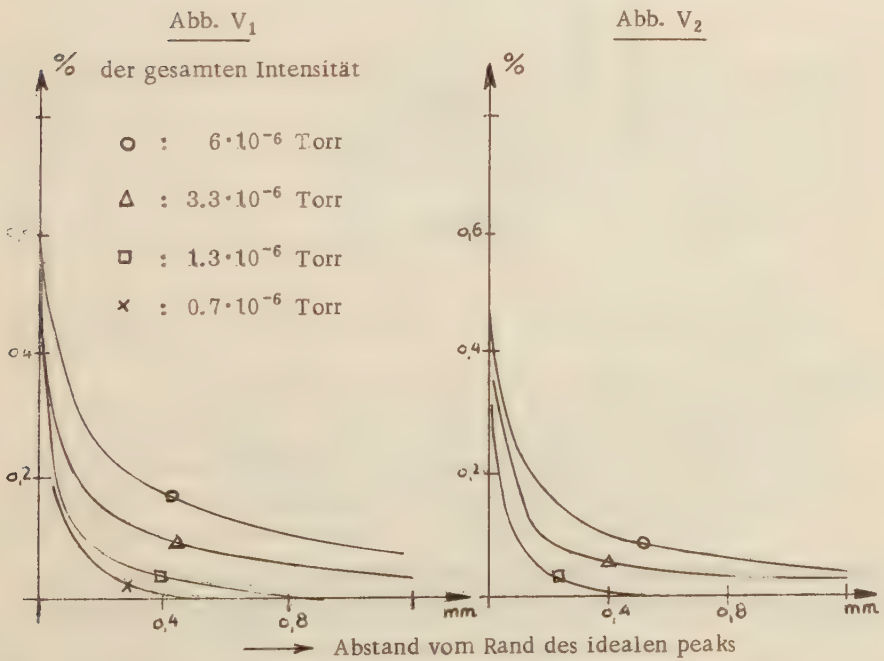


Abb. A2 Gesamtansicht

halb 10^{-6} Torr der Einfluss des Restgases nicht mehr allzu gross ist. Deshalb sollte im Trennrohr höchstens dieser Druck herrschen.
Eine Abschätzung des Fehlereinflusses dieses Streuschwanzes bei Isotopenanalysen folgt später.
BLEARS gab auch an (Lit. 9), wie bei Verwendung einer Öldiffusionspumpe das Untergrundspektrum aussieht, und wie es sich durch Verwendung einer Kühlfalle unterdrücken lässt.
Andererseits verursacht aber eine Kühlfalle oft nicht vernachlässigbare Fehler:

(1) Die Crack-Produkte, die bei Analysen von Kohlenwasserstoffen entstehen, kondensieren infolge von Oberflächeneffekten nichtreproduzierbar in der Kühlfalle. Das verändert das Eichspektrum.

(2) Die Strömungsleitfähigkeit und die Sauggeschwindigkeit der Kühlfalle sind eine Funktion der Gas- bzw. Isotopenart (Lit. 10) und der Temperatur der Falle. Dadurch tritt im Spektrometer eine Gasentmischung ein, die zu falschen Ergebnissen führen kann.



V_1 ——> Linienverbreiterung als Folge hoher Ionenströme ($> 10^{-10}$ A)
V_2 ····> Linienverbreiterung als Folge des Untergrunddruckes

Da wir zur Erzeugung des Hochvakuums eine Öldiffusionspumpe benutzen, schien uns die Unterdrückung des Untergrundspektrums (höhere Nachweisempfindlichkeit.) so wichtig, dass wir eine Kühlfalle eingebaut haben. Die oben genannten Bedenken werden wir aber bei der Diskussion mancher Ergebnisse oder bei der Wahl des Kühlmittels berücksichtigen.

Abb. V_3 gibt eine Übersicht über die Hochvakuumanlage mit eingeschriebenen Strömungsleitfähigkeiten (Lit. 11) der einzelnen Teilstücke. Die Verengung ist durch den Eintrittsspalt bedingt. Die Öffnung der Kühlfalle wurde so gewählt, dass ihre Strömungsleitfähigkeit für Luft bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs etwa doppelt so gross ist wie die des restlichen Pumpstutzens. Die angegebene Saugleistung S der Pumpe ist bei Berücksichtigung des Ventils 20 Ltr./sec.

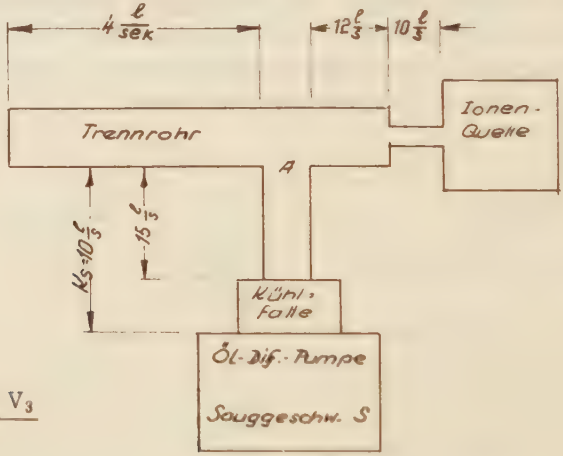


Abb. V_3

Die an der Stelle A abgesogene Gasmenge v_1 ist deshalb (Lit. 12)

$$v_1 = \frac{1}{\frac{1}{K_s} + \frac{1}{S}} = \frac{1}{\frac{1}{10} + \frac{1}{20}} \approx 7 \text{ [Ltr./sec]}$$

Das bedeutet eine 30proz. Ausnutzung der Pumpe.
Die hinter dem Eintrittsspalt aus dem Ionisationsraum abgesogene Gasmenge (Luft) ist

$$v_2 = \frac{1}{\frac{1}{4} + \frac{1}{20}} \approx 3.3 \text{ [Ltr./sec]}$$

Diese Zahl ist insofern von Bedeutung, als Schwankungen der Saugleistung der Pumpe nur mit dem Faktor 0.16 eingehen. (Aus dem eigentlichen Ionisationsraum wird noch sehr viel weniger abgepumpt, weil dieser nur sehr enge Spalte hat).

Wenn V das Volumen der Ionisationskammer
S die (pro sec) abgepumpte Gasmenge in [l sec]
v die (pro sec) einströmende Gasmenge in [Torr l sec]
p der Druck des Gases in V,

dann gilt zur Zeit t fur den Druck p_t in der Ionisationskammer:

$$p_t = \frac{v}{S}(1 - e^{-St/V})$$

und für den Gleichgewichtsdruck:

$$p_o = \frac{v}{S} \quad ,$$

dabei sei der erreichbare Enddruck p_s wesentlich kleiner als p_o.

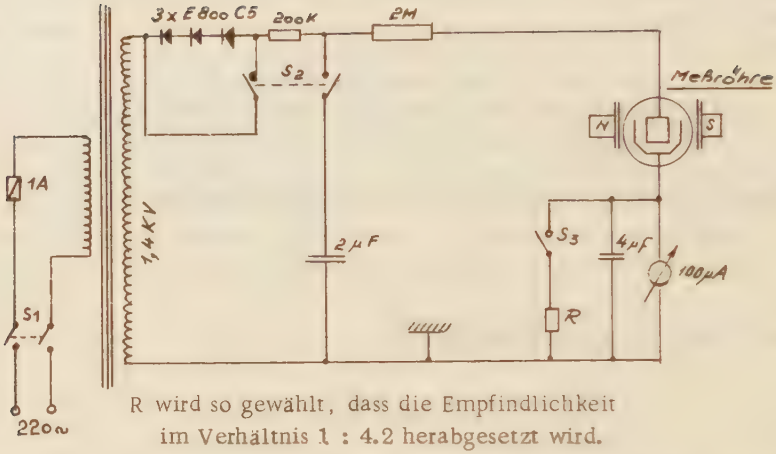
Wegen Gl. (1) Seite 41 soll p_o konstant sein, also muss, um das zu erreichen, S konstant sein. (v ist einfacher kontrollierbar).
Das wird zum Teil dadurch erreicht, dass das Vorvakuum der Öldiffusionspumpe hoch und konstant ist. Wir verwenden deshalb zur Erzeugung dieses Vorvakuums eine Quecksilberdiffusionspumpe, die wiederum gegen eine rotierende Ölpumpe mit Ballast arbeitet. Dadurch ist zusätzlich die Möglichkeit gegeben, die oft durch ihre Erschütterungen störende Ölpumpe ohne Schaden für das Hochvakuum relativ lange Zeit auszuschalten.

Der Hochvakuumteil hat eine Undichtigkeit von ca $3 \cdot 10^{-7}$ Torr $\cdot$ l/sec. Mit der angegebenen Saugleistung der Pumpe erreicht man also ein Vakuum $p_{end} < 10^{-6}$ Torr.

Wegen seiner grossen Betriebssicherheit verwenden wir ein Philips-Manometer zur Druckmessung, obwohl es in Hinsicht auf Messgenauigkeit dem Trioden-Manometer unterlegen ist. In unserem Falle kommt es aber nur auf die Kenntnis der Grössenordnung des Druckes an. Für genügend kleinen Druck ist das Massenspektrometer selbst das sinngemässe Druckmessgerät.

Abb. V_4 zeigt das Schaltbild des Manometers. Bemerkenswert ist vielleicht, dass es mit Wechselstrom betrieben wird. Die Gleichrichtung nimmt das Manometer selbst vor. Kathode und Anode sind verschieden gross.

Abb. V_4



R wird so gewählt, dass die Empfindlichkeit im Verhältnis 1 : 4.2 herabgesetzt wird.

Wechselstrombetrieb im Druckbereich $5 \cdot 10^{-1}$ bis 10^{-4} Torr
Gleichstrombetrieb " " 10^{-4} bis 10^{-6} Torr

Abb. V_5

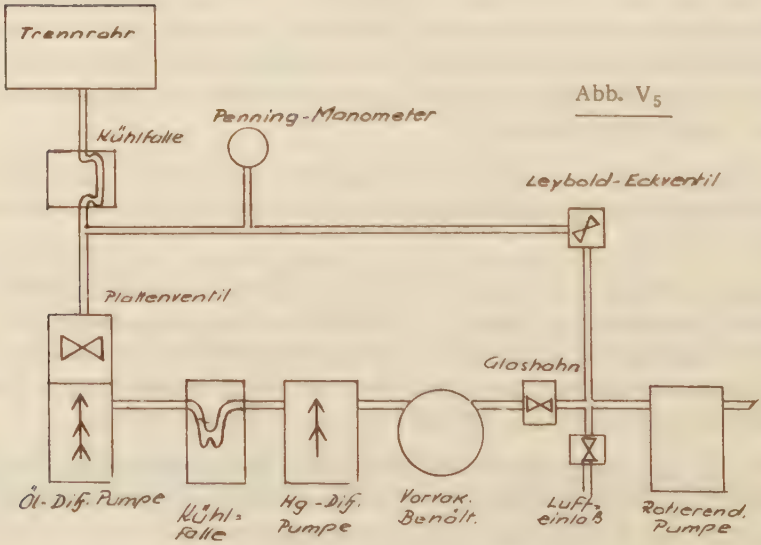
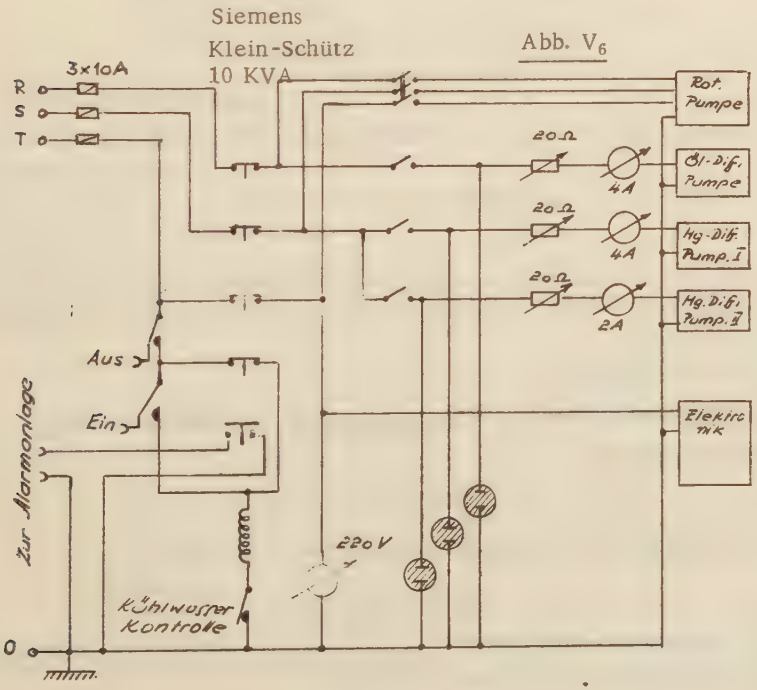


Abb. V_5 gibt eine Gesamtübersicht über das Pumpsystem. Seine Konstruktion war hauptsächlich von dem Wunsch bestimmt, die Anlage im 24Stunden-Betrieb einsetzen zu können. Das ist nötig, weil nach allgemeiner Erfahrung (Lit. 13) die Messgenauigkeit eines Massenspektrometers mit der Betriebsdauer wächst.
Der Einbau des grossen Plattenventils hat folgenden Grund: Bei Analysen von Festkörpern muss die Ionenquelle relativ oft vom Trennrohr abgetrennt werden, damit man neue Substanz nachfüllen kann. Ohne Ventil müsste man dazu jedesmal die Pumpen etwa 1 Stunde abkühlen lassen und hätte dann noch Aussenluft am Pumpenöl. Das Auspumpen würde dann mindestens nochmals 4 Stunden in Anspruch nehmen. Diese Schwierigkeiten werden durch das Ventil umgangen.

Als Sicherungsmassnahme ist ein Kühlwasserkontrollschalter eingebaut, der bei Kühlwasserausfall sämtliche Pumpen abschaltet und eine Alarmanlage in Tätigkeit setzen kann.

Im Nachtbetrieb arbeiten nur die Öldiffusionspumpe und die rotierende Ölpumpe: Die Kühlfallen brauchen dann nicht gefüllt zu sein.

Abb. V_6 zeigt das Schaltbild des elektrischen Teils.



II. Elektronik

A. Konstanthaltung

a) Allgemeines

Ein Gerät zur Konstanthaltung einer Gleichspannung kann als Vierpol aufgefasst werden (Abb. S_1). HUNT u. HICKMAN (Lit. 14) u.a. (Lit. 15) haben eine allgemeine Theorie dieses speziellen Vierpols geschrieben, und haben vier charakteristische Eigenschaften des Vierpols hervorgehoben, wie es die Annahme des linearen Zusammenhangs der Vierpolgrössen notwendig macht. Da wir im Anschluss an diese allgemeinen Betrachtungen eine von HUNT u. HICKMAN etwas abweichende Berechnung bringen, scheint es uns zweckmässig, einige Grössen zu definieren, die geeignet sind, die Eigenschaften der von uns gebauten Geräte zu beschreiben und die auf unseren Spezialfall besonders abgepasst sind.

Abb. S_1 a

Solche Definitionen folgen unmittelbar aus den Forderungen, die man an einen Konstanthalter stellt.
Diese sind (vgl. Abb. S_1):

1. Bei Schwankungen Δe der Eingangsspannung e soll für die Ausgangsspannung gelten:

$$\Delta u \longrightarrow o$$

2. Bei Schwankungen Δi des Belastungsstromes i soll sein:

$$\Delta u' \longrightarrow o$$

3. Der Vierpol selbst soll keinen zeitlichen Schwankungen unterworfen sein, d.h., bei konstantem e und i soll sein:

$$\delta u \longrightarrow o$$

Folgende Grössen beschreiben diese Eigenschaften:

$$\mathcal{R}_u = \frac{e}{u}\left(\frac{\Delta u}{\Delta e}\right)_{i = \text{const.}} \tag{1}$$

$\mathcal{R}_u$ nennen wir den äusseren Regelgrad.

$$\varrho_u = -\frac{i}{u}\left(\frac{\Delta u}{\Delta i}\right)_{e = \text{const.}} \tag{2}$$

ϱ_u nennen wir den inneren Regelgrad.

$$S_u = \left(\frac{\delta u}{u}\right)_{\substack{i = \text{const.} \\ e = \text{const.}}} \tag{3}$$

S_u nennen wir die Stabilität.

Zusätzlich zu diesen Grössen wollen wir noch (mit Vorbehalt) eine Grösse definieren, die die Eigenschaften eines Konstanthalters insgesamt beschreibt:

$$K_u = \mathcal{R}_u + |\varrho_u| + S_u \tag{4}$$

K_u nennen wir die Konstanz.
Dabei haben wir angenommen, dass sich (1), (2), (3) bei kleinen Schwankungen additiv verhalten.
Ferner sollen $\mathcal{R}_u$, ϱ_u, S_u von derselben Grössenordnung sein. Mit diesen Einschränkungen ist Gl. (4) zu lesen.

Für die Konstanthaltung von Strömen (Abb. S_2) sollen ganz analoge Beziehungen gelten:

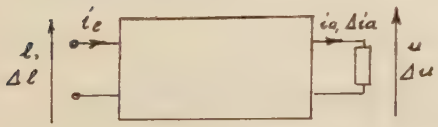


Abb. S_2

$$\mathcal{R}_i = \frac{i_e}{i_a}\left(\frac{\Delta i_a}{\Delta i_e}\right)_{u = \text{const.}} \tag{1a}$$

$$\varrho_i = -\frac{\mu}{i_a}\left(\frac{\Delta i_a}{\Delta u}\right)_{i_e = \text{const.}} \tag{2a}$$

$$S_i = \left(\frac{\Delta i_a}{i_a}\right)_{\substack{i_e = \text{const.} \\ u = \text{const.}}} \tag{3a}$$

Es muss also sein für hohe Konstanz:

$(1)^*$: $\mathfrak{a}_u \ll 1$ $\qquad$ $(1a)^*$: $\mathfrak{a}_i \ll 1$

$(2)^*$: $|\varrho_u| \ll 1$ $\qquad$ $(2a)^*$: $|\varrho_i| \ll 1$

$(3)^*$: $S_u \ll 1$ $\qquad$ $(3a)^*$: $S_i \ll 1$

b) Prinzipielles

Zur Verwirklichung dieser Forderungen (es soll zunächst nur von Spannungskonstanthaltung die Rede sein) sind schon vor längerer Zeit zwei Prinzipien bekannt geworden, die elektronische Hilfsmittel benützen.
Das eine Verfahren benützt eine Regelröhre, die in Serie zur Last geschaltet ist. das andere Verfahren schaltet die Regelröhre parallel zur Last (Lit. 16)
Wir benutzen in unseren Arbeiten beide Verfahren und wollen beide etwas eingehender besprechen.

1. Das Serienverfahren: (Abb. S_3)

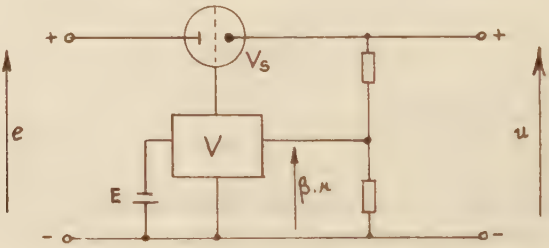


Abb. S_3

Eine Röhre V_s liegt in Serie mit der zu regelnden Spannung u. Ein gewisser Bruchteil $\beta \cdot u$ dieser Spannung wird mit einer konstanten Spannung E verglichen. Die Differenz

$$|E - \beta u|$$

gibt man verstärkt und gegenphasig zu $\beta \cdot u$ auf das Steuergitter von V_s. Dadurch erreicht man stabilisierende Wirkung +).

+) Eingangs- und Ausgangsschwankung sind verbunden durch die Gleichung:

$$\Delta u = \sigma(u) \cdot \Delta e$$

wenn $0 \leq \sigma < 1$, dann spricht man von Stabilisierung.

Mit den Bezeichnungen

$\mu_s \longrightarrow$ Verstärkungsfaktor von V_s

$r_s \longrightarrow$ Innenwiderstand von V_s

$\mu_p \longrightarrow$ Verstärkungsfaktor von V

erhält man mit einer Rechnung, die in Anhang I im einzelnen ausgeführt ist, folgende Werte:

$$\mathcal{R}_\mu = \frac{e}{u} \cdot \frac{1}{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta} \qquad (4)$$

$$\varrho_u = r_s \cdot \frac{1}{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta} \qquad (5)$$

mit der Voraussetzung $\beta \cdot \mu_p \gg 1$

Es ist also mit dieser Anordnung theoretisch nicht möglich, eine Eingangsspannungsschwankung völlig auszuregeln. Der Grund dafür liegt einfach darin, dass eine Rückwärtsregelung angewendet wird.
Wie die gleich folgende Rechnung zeigt, lässt sich durch eine zusätzliche Vorwärtsregelung die Ausgangsspannung theoretisch unabhängig von der Eingangsspannung machen. Praktisch erreicht man dann sehr kleine Zahlen für $\mathcal{R}_u$.

Um eine Vorwärtsregelung einzuführen, braucht man nur in der bekannten Schaltung (Abb. S_3) einen Teil der Eingangsspannung auf den Verstärker V zu geben. (Abb. S_4). Die für die Rechnung benutzte Schaltung ist Abb. S_5 bzw. S_4.

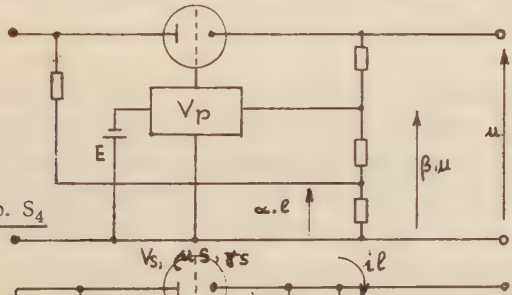


Abb. S_4

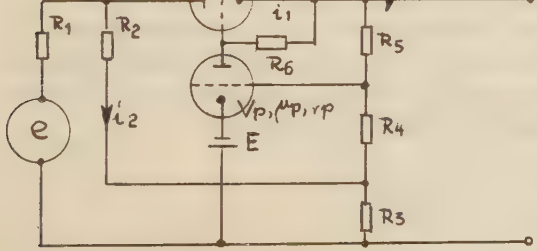


Abb. S_5

Darin bedeuten:

V_i : Anodenspannung

μ_i : Verstärkungsfaktor

r_i : Innenwiderstand $\frac{\Delta V_i}{\Delta e_i}$

e : Eingangsspannung

E : Vergleichsspannung

Mit i = p, s.

Die Rechnung, die in Anhang I in allen Einzelheiten ausgeführt ist, gibt folgendes Ergebnis:

Für eine einfache Betrachtung

$$\mathcal{R}_u = \frac{e}{u} \; \frac{1 - \mu_s \mu_p \alpha}{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta} \qquad (4)$$

für $\alpha = \frac{1}{\mu_s \mu_p}$ ist dann $\mathcal{R}_u = 0$.

Bei einer genauen Analyse erhält man:

Falls man R_2/R_3 so wählt, dass gilt

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{(1 + \mu_p)(r_s + \mu_s R_6)}{r_p + R_6} \qquad (7)$$

dann ist

$$i_e = K \cdot E$$

oder

$$u = i_e(R_3 + R_4 + R_5) = K' \cdot E \qquad (8)$$

K ist eine reine Zahl, die nicht mehr von e abhängt, sondern nur noch von Einzelteilen des regelnden Vierpols. Damit ist

$$\mathcal{R}_u = 0$$

Für ϱ_u erhält man denselben Ausdruck wie bei (5). Das Verhältnis ist durch ein neues, β', das zusätzlich eine Funktion von R_2 ist, zu ersetzen.

Die Stabilität ist durch K und E bestimmt:

$$S_u = \frac{\Delta K'}{K'} + \frac{\Delta E}{E}$$

Damit sind die oben definierten Grössen rechnerisch erfasst.

2. Das Parallelverfahren:

Eine Röhre V_p liegt parallel zu der zu regelnden Spannung u. In Serie zu u liegt ausserdem ein Widerstand R_a. (Abb. S_6, Seite 15). Ein gewisser Bruchteil $\beta \cdot u$ wird mit einer Konstanten Spannung E verglichen. Die Differenz $|E - \beta \cdot u|$ gibt man verstärkt und gleichphasig zu $\beta \cdot u$ auf das Steuergitter von V_p. Dadurch erreicht man stabilisierende Wirkung (vgl. Fussnote Seite 12).

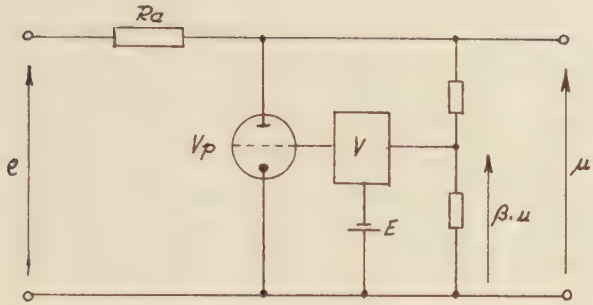


Abb. S_{6a}

Mit den Bezeichnungen

$\mu_p \longrightarrow$ Verstärkungsfaktor von V_p

$r_p \longrightarrow$ Innenwiderstand von V_p

$\mu_o \longrightarrow$ Verstärkungsfaktor von V

erhält man mit einer Rechnung, die in Anhang I im einzelnen ausgeführt ist, folgende Werte:

$$\mathfrak{R}_u = \frac{e}{u} \cdot \frac{r_p}{R_a \cdot \beta \cdot \mu_p \cdot \mu_o} \qquad (4)$$

$$\mathfrak{S}_u = \frac{i_o}{u} \cdot \frac{r_p}{\beta \cdot \mu_p \cdot \mu_o} \qquad (5)$$

Ebenso wie in (4) ist auch mit dieser Anordnung kein völliges Auskompensieren der Eingangsspannungsschwankung möglich.
Das erreicht man jedoch auch hier mit Hilfe einer Vorwärtsregelung. Man gibt einen Bruchteil der Eingangsspannung zusätzlich auf den Verstärker (Abb. S_7). Dann ergibt sich für den Regelgrad:

$$\mathfrak{R}_u = \frac{e}{u} \cdot \frac{r_s - R_a \cdot \mu_p \cdot \mu_o \cdot \alpha}{R_a \cdot \mu_p \cdot \mu_o \cdot \beta} \qquad (4a)$$

Wählt man also

$$\alpha = \frac{r_s}{R_a \cdot \mu_p \cdot \mu_o}$$

dann ist

$$\mathfrak{R}_u = 0$$

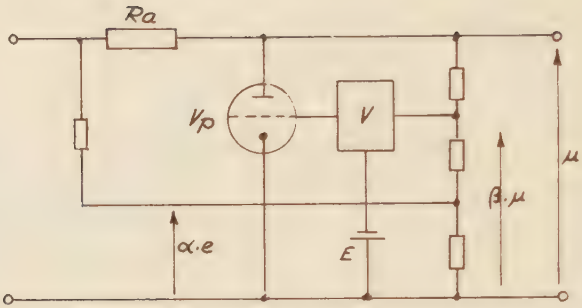


Abb. S_{7a}

3. In Anhang I ergibt sich ausserdem eine allgemeine Beziehung zwischen den interessierenden Grössen (ohne Vorwärtsregelung):

$$\left(\frac{\Delta u}{\Delta i_o}\right)_{e = \text{const.}} = -r_s\left(\frac{\Delta u}{\Delta e}\right)_{i_o = \text{const.}}$$

für das Serienverfahren; und

$$\left(\frac{\Delta u}{\Delta i_o}\right)_{e = \text{const.}} = -R_a\left(\frac{\Delta u}{\Delta e}\right)_{i_o = \text{const.}}$$

für das Parallelverfahren.

c) Abschätzung der Konstanz, die von der Elektronik eines Massenspektrometers zu verlangen ist.

Der Radius R eines Ionenstrahles der Masse M und der Voltenergie V ist in einem Magnetfeld H gegeben durch

$$R = 143{,}6\ \sqrt{M}\ \frac{\sqrt{V}}{H} \qquad (9)$$

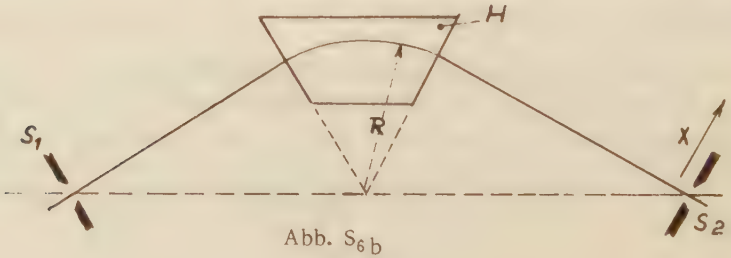


Abb. S_{6b}

Bei Richtungsfokusierung erscheint bei geeigneter Einstellung der Geometrie und der elektrischen und magnetischen Grössen das Bild des Objektspaltes S_1 im Auffängerspalt S_2 (Abb. S_6). Der Querschnitt von S_2 sei a x b [cm^3] mit $a > b$. Die Längsrichtung des Speltes stehe auf der Symetrieebene des Strahlengangs (Papierebene) senkrecht und die Richtung (b) senkrecht auf dem Hauptstrahl. Die Richtung von (b) sei auch die Richtung der x-Achse.
Nach (9) ändert sich bei Schwankungen von H und V der Radius R. Damit wandert das Bild von S_1 für kleine Schwankungen ΔH bzw. ΔV längs der x-Achse. Abb. S_7 gibt das Bild von S_1 wieder (vgl. die gemessene Kurve von Abb. T_1, S.77)

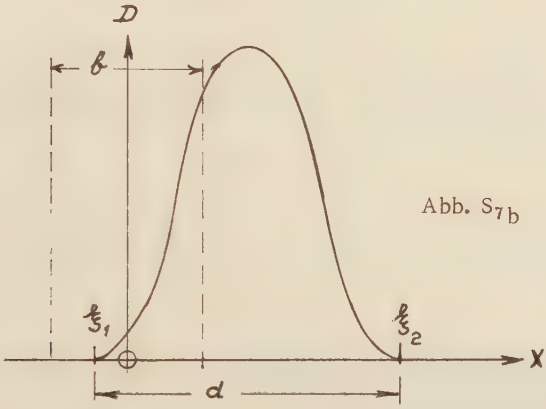


Abb. S_{7b}

Dabei ist als Ordinate die Zahl der pro Linienelement dx ankommenden Ionen, also etwa die Dichteverteilung $D = f(x)$ des Ionenstrahles aufgetragen. Der Nullpunkt des (D,x)-Systems falle in die Mitte des Spaltes. Für eine relative Verschiebung des Spaltes zur Linie D(x) gilt dann für die aus dem Spalt S_2 austretende Intensität:

$$I(x) = \int_{\xi_1}^{x} f(\eta)d\eta - \int_{\xi_1}^{x-b} f(\eta)d\eta \qquad (10)$$

ferner sei

$$I_{max} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} f(x)dx = \text{const.} \qquad (11)$$

wobei ξ_1 und ξ_2 Abszissenwerte sind, für die gilt:

$$x \leq \xi_1 \quad , \text{dann } D(x) = 0$$

$$\xi_1 < x < \xi_2 \quad , \text{dann } D(x) = f(x) \qquad (\text{Abb. } S_7)$$

$$x \geq \xi_2 \quad , \text{dann } D(x) = 0$$

also insbesondere $\qquad |\xi_2 - \xi_1| = d$

für eine Verschiebung Δx des Bildes längs der x-Achse benötigt man eine bestimmte Feldstärkeänderung ΔH, die gegeben ist durch

$$\Delta x = 2 R \frac{\Delta H}{H} \tag{12}$$

oder eine bestimmte Änderung ΔV der Beschleunigungsspannung V, gegeben durch

$$\Delta x = R \frac{\Delta V}{V} \tag{13}$$

(12) und (13) folgen aus (9) und aus der Formel für die Massendispersion

$$D = R \frac{\Delta M}{M} \tag{14}$$

Für die experimentelle Bestimmung der Funktion $I(x)$ Gl. (10) benötigt man ein ΔH, das äquivalent ist einer Bildverschiebung von

$$\Delta x_1 = b + d \quad ^{+)} \tag{15}$$

oder

$$2 R \frac{\Delta H}{H} = b + d \tag{16}$$

$$\Delta H = \frac{H(b + d)}{2 R} \tag{16a}$$

oder eine Spannungsänderung von

$$\Delta V = \frac{V(b + d)}{R} \tag{16b}$$

+) Hier befinden wir uns im Gegensatz zu Barnard, der anstatt (15) angibt:

$$\Delta x_1' = b + 2 d \tag{15a}$$

was aber offenbar unrichtig ist.

Aus später noch zu nennenden Gründen ist die genaue Kenntnis von (10) erforderlich, d.h. das Magnetfeld muss so eingestellt werden können, dass die Kurve (10) punktweise vermessen werden kann, oder mit einem Schreiber sehr langsam durchgefahren werden kann.
PELCHOWITSCH u.a. leiten daraus eine Forderung an die Konstanz von H und V her:
Es sollen 30 Punkte auf der Kurve (10) gemessen werden können, d.h. es muss nach (15) und (16a) sein:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{30} \frac{(b + d)}{2 R} \tag{17}$$

Diese Formulierung erscheint uns aber nicht ganz sinnvoll, denn es ist lediglich gesagt, dass ΔH um nicht mehr als 1/30 der gemessenen Linienbreite schwanken darf. Dieser Schwankung Δx entspricht aber nach (10) eine Intensitätsschwankung $\Delta I(x)$, die jedoch bei so gewähltem Δx so gross werden kann, dass eine genaue Festlegung der Kurvenform von (10) fraglich erscheint.
Wir wollen deshalb so vorgehen, dass wir eine bestimmte Schwankung $\Delta I(x)$ der gemessenen Intensität als zulässig vorgeben. Daraus wollen wir dann die dieser Schwankung äquivalente Verschiebung Δx bestimmen und daraus wieder die zu fordernde Konstanz von H und V.
Diese Formulierung der Konstanz hat ausserdem den Vorteil, dass Schwankungen der Intensität, die nicht von H oder V herrühren, eindeutiger als nach (17) festgelegt werden können. Die genaue Ausrechnung des oben Genannten ist in Anhang II ausgeführt.

Man erhält als Ergebnis:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{2 b}{15 R} \cdot \frac{\Delta I(x)}{I(x)} \tag{18}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{\Delta H}{H} \tag{19}$$

Diese Konstanz sollen das Magnetfeld bzw. die Beschleunigungsspannung haben.

Wenn man Zahlenwerte, die experimentell festgelegt sind (bestmögliche Linienbreite), einsetzt, ergibt sich:

$$\frac{\Delta H}{H} \approx 3 \cdot 10^{-5} \tag{18a}$$

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 6 \cdot 10^{-5} \tag{19a}$$

Bei diesen Rechnungen war angenommen worden, dass I_{max} konstant ist und dass das Messinstrument für den Ionenstrom keinen Schwankungen unterworfen ist.

Es ergibt sich ausserdem in Anhang II, dass die Intensitätsschwankung bei Einstellung auf Maximalintensität um zwei Grössenordnungen kleiner ist als die vorgegebene zulässige Maximalschwankung.

B. Konstanthalter

a) Bei der Berechnung der Stabilisierungsschaltung (Anhang I) stellte sich heraus, dass die Ausgangsspannung U proportional e, bzw. E ist.

$$\Delta U = K \cdot \Delta e$$
$$U = K' \cdot E$$

Bei der praktischen Verwirklichung der Schaltung hat man daher Sorge zu tragen, dass sich sowohl K, K' als auch E nicht ändern. Das ist ein Problem der Wahl der Einzelteile. Wir wollen deshalb kurz unsere Erfahrungen mitteilen.

Man kann sich in jedem Einzelfalle überlegen, oder kann es notfalls ausprobieren, welcher Widerstand auf die Stabilität von bemerkenswertem Einfluss ist. Wir haben deshalb an jeder kritischen Stelle Drahtwiderstände (und keine Kohleschichtwiderstände) verwendet, weil diese bekanntlich die grösste zeitliche Konstanz haben, besonders auch gegen Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen.
Die Vergleichsspannung wird mit einem Glimmstabilisator erzeugt. In den letzten Jahren sind besonders 3 Typen bekannt geworden, die hinsichtlich ihrer Konstanz beträchtlich besser sind als alle anderen Typen: 85 A1, 85 A2, 5651. Ihre Eigenschaften wurden von verschiedenen Autoren eingehend untersucht (Lit. 15, 17) und können hier nur genannt werden:

Änderung der Brennspannung während der Lebenszeit: 0.1%,
Temperaturkoeffizient: 2.7 mV/°C, Innenwiderstand: ca 300 Ohm

Ausserdem haben diese Typen noch eine besondere Eigenschaft: Statistische kleine Sprünge der Brennspannung (bei älteren Typen bis zu ± 0.1 V) kommen nicht vor, falls ein günstiger Arbeitspunkt gewählt wird ($\frac{5}{6} \cdot I_{max}$).

Die zur Verwendung gelangenden Röhren sollen einen stabilen Systemaufbau haben, d.h. sie sollen im wesentlichen mikrofonie-sicher sein.

Bei den Transformatoren ist es zweckmässig, zwischen Primär- und Sekundärwicklung eine statische Abschirmung vorzusehen.

Als Kondensatoren verwendeten wir grundsätzlich nur selbstheilende Metallpapier-Kondensatoren oder an weniger kritischen Stellen Tauchwickel-Kondensatoren.
Bei keinem Kondensator ist die Nennspannung überschritten. Da M.P.-Kondensatoren einen schlechten Isolationswiderstand haben, wenn sie mit Unterspannung betrieben werden, verwendeten wir sie nicht als Koppelkondensatoren.
Alle Röhren sind höchstens bis zu den vom Hersteller zugelassenen Daten belastet, wenn möglich darunter.
Sämtliche Widerstände sind hinsichtlich der Belastung 3-5fach überdimensioniert.
Alle Stabilisatoren sind so eingebaut, dass sie in möglichst konstanter Temperatur stehen.
Der mechanische Aufbau der Schaltung wurde immer stabil und wenn möglich nicht zu eng gemacht. Eine sinnvolle Verteilung und Anordnung der Einzelteile ist immer zweckmässig. Ein Restbrummanteil von weniger als 1 mV ist meist nicht eine Eigenschaft des Schaltbildes, sondern eher die Eigenschaft eines sorgfältigen und zweckmässigen mechanischen Aufbaus.

b) Ein einfaches Gerät.

Abb. S_1 zeigt das Schaltbild der einfachsten Stabilisierungsanordnung, die wir z.B. für die Erzeugung der Anodenspannung im Feldmessgerät verwenden, und wie sie vielfach in ähnlicher Form in der Literatur zu finden ist (Lit. 18).
An dieser Schaltung erkennt man die stabilisierende Wirkung: Man nehme an, die Ausgangsspannung U_a (250 V) sinke aus irgendeinem Grund um einen bestimmten Betrag. Über den Spannungsteiler R_1/R_2 wird dann auch das Steuergitter der EF 80 negativer. Dadurch fliesst aber weniger Strom durch die Röhre, da ja das Kathodenpotential konstant ist. Die Anodenspannung der EF 80 wird also positiver (der Spannungsabfall am Aussenwiderstand kleiner). Dadurch wird das Steuergitter der EL 34 positiver. Ihr Innenwiderstand wird kleiner, also kann die Ausgangsspannung ansteigen. Der auf diese Weise stark gegengekoppelte Kreis wirkt also stabilisierend. Für einen Brummanteil von U_a vergrössert C_1 das Spannungsteilerverhältnis.
Für sehr schnelle Schwankungen ist die Phasenbedingung zwischen R_1/R_2 und Gitter EL 34 meist nicht mehr erfüllt (Streukapazitäten etc.). Dadurch schwingt ein solches Gerät oft bei hohen Frequenzen. C_1 verhindert ein solches Schwingen. Belastungsschwankungen in der Grössenordnung der Eigenfrequenz des Gerätes werden dadurch aber etwas langsamer ausgeregelt.
Die mit einer solchen Anordnung erzielbaren Ergebnisse gibt im wesentlichen Abb. S_2.

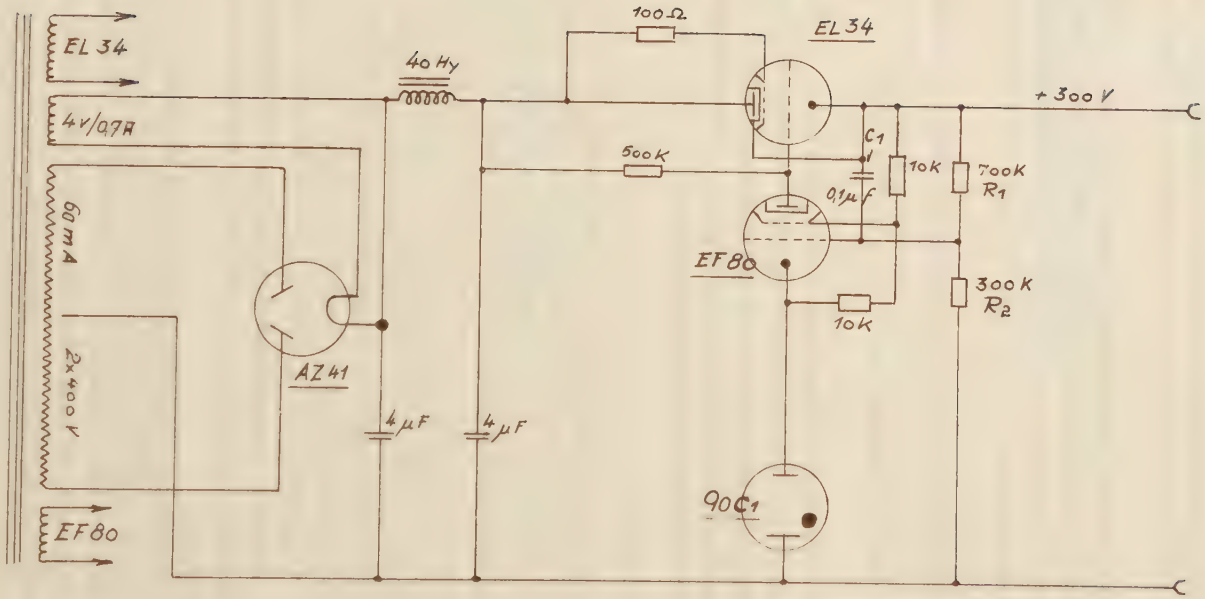
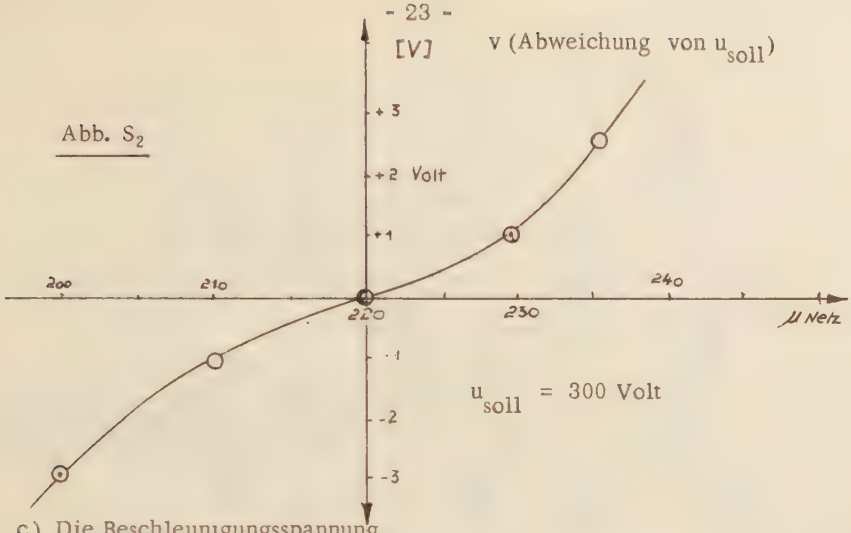

EL 34
4V/0,7A
60 mA
2x400 V
EF 80
AZ 41
40 Hy
4 µF
4 µF
100 Ω
500 K
EL 34
C1
0,1 µF
10 K
700 K
R1
EF 80
10 K
300 K
R2
90 C1
+ 300 V

Abb. S_{1b}



c) Die Beschleunigungsspannung.

Zu einer besseren Schaltung gelangt man, wenn man eine Vorwärtsregelung einführt. Abb. S_3 gibt ein Schaltbild.
Man darf vielleicht noch darauf hinweisen, dass die Glimmstabilisatoren aus der stabilisierten Spannung gespeist werden.
Abb. S_4 gibt die Ergebnisse an, die wir erzielten. Dabei haben wir einmal die Vorwärtsregelung ausgeschaltet, einmal haben wir überkompensiert und zuletzt ist zu erkennen, wie die Regelkurve bei richtiger Einstellung der Vorwärtsregelung verläuft. Die jeweiligen Regelgrade sind angeschrieben. Eine oszillographische Aufnahme des Restbrummes ergab einen Wert von etwa 1 mV.
Der Innenwiderstand (innerer Regelgrad) wäre an sich nicht von Interesse, da ja die Belastung nahezu konstant bleibt. Es ist aber folgendes zu bedenken: die gesamte Anordnung zur Stabilisierung des Emissionsstromes in der Ionenquelle liegt auf Hochspannungspotential. Deshalb kann es nicht vermieden werden, dass über die Isolation Kriechströme zur Erde abfliessen. Der dafür verantwortliche Isolationswiderstand ist aber zeitlichen Schwankungen (hauptsächlich durch Feuchtigkeitseinflüsse) unterworfen, die nach unserer Beobachtung teilweise sehr schnell sein können. Diese Belastungsschwankungen muss der Hochspannungskonstanthalter auskompensieren (vgl. hierzu Abb. S_5).
Im Interesse der langen Lebensdauer der Röhren, und um Unstabilitäten zu vermeiden (Lit. 19), haben wir zur Erzeugung von 1500 V Beschleunigungsspannung zwei gleichartige Geräte nach Abb. S_3 mit je 750 V hintereinandergeschaltet. Dadurch hat keine Röhre Überspannung. Nach unserer Erfahrung ist eine solche Anordnung über lange Zeit am betriebssichersten. (Vgl. Abb. S_6.)
Für noch höhere Spannungen müsste aber ein zu grosser Aufwand getrieben werden. Dann lohnt es sich, teuere Hochspannungseinzelteile zu verwenden.

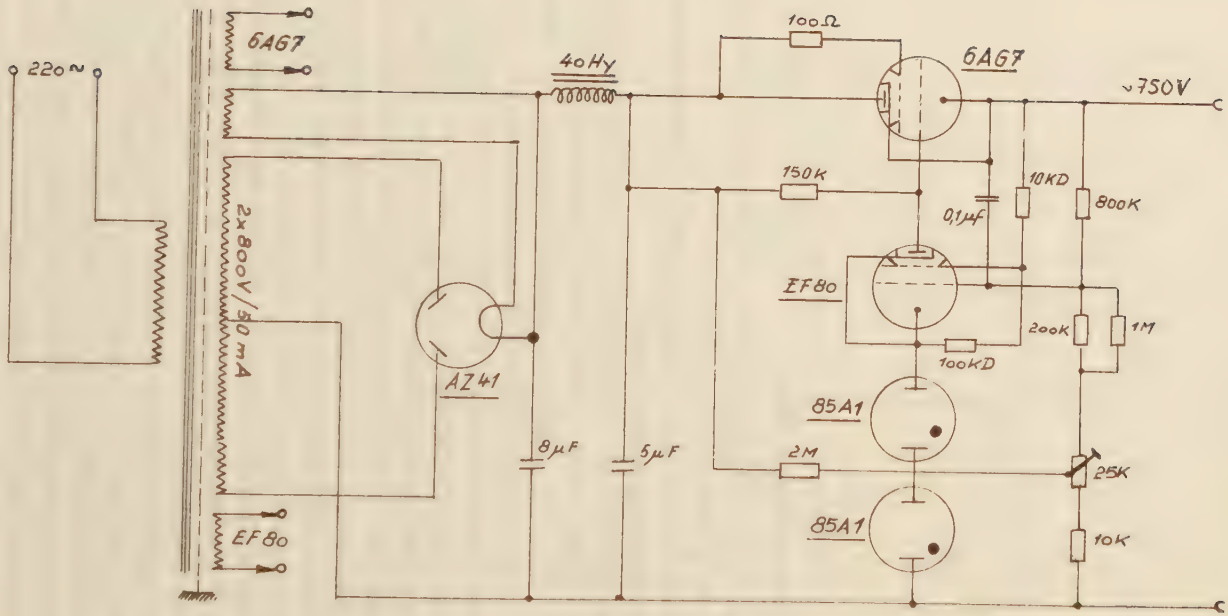

220~
6AG7
2x800V/50mA
EF80
AZ41
40Hy
8µF
5µF
100Ω
6AG7
150K
0,1µF
10KD
800K
EF80
200K
1M
100KD
85A1
2M
25K
85A1
10K
~750V

Abb. S_3

Abb. S_4

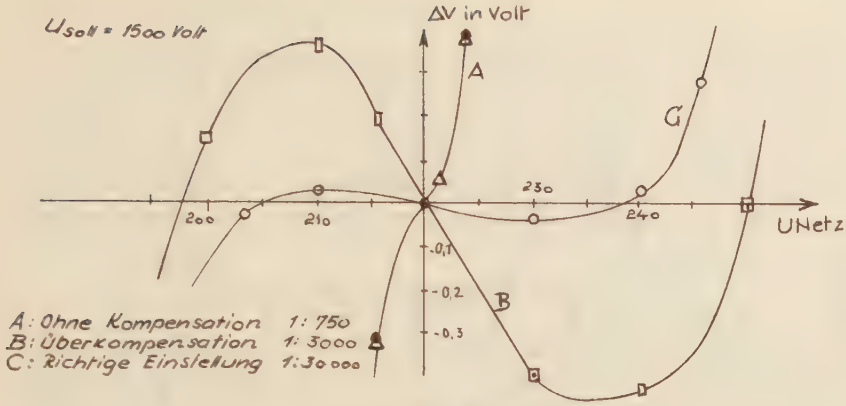


Abb. S_5

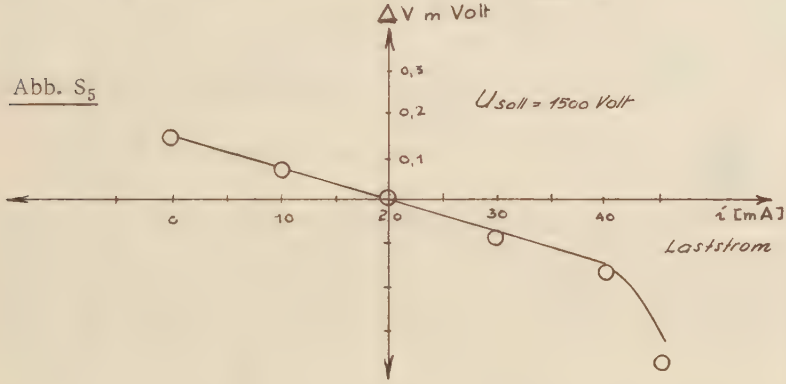
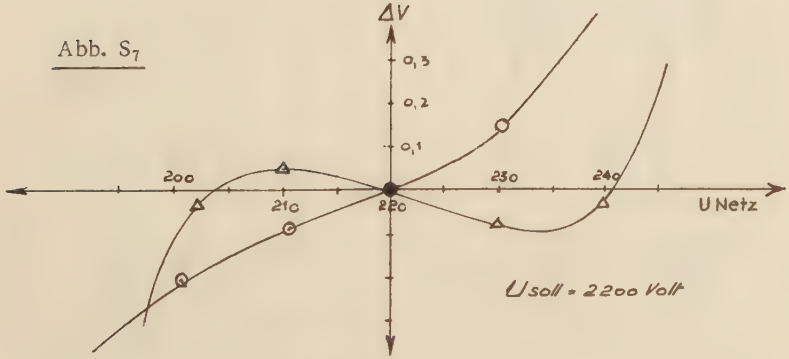


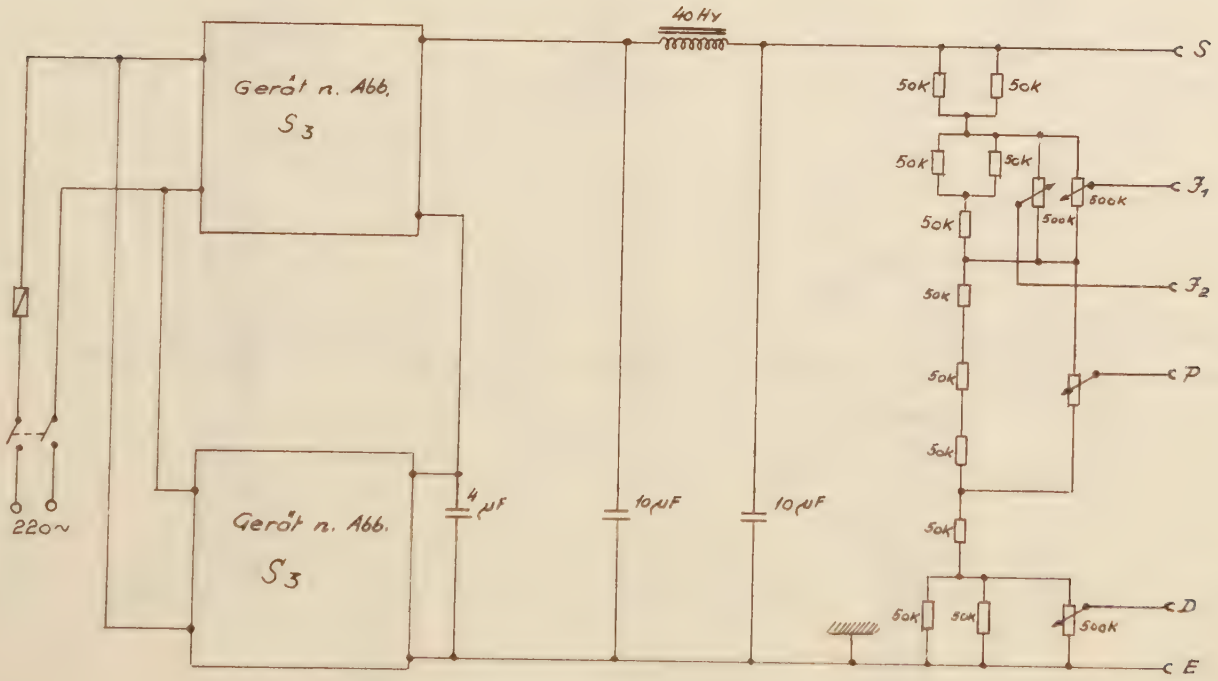
Abb. S_7



○ Originalschaltung

△ Mit Vorwärtsregelung

Abb. S_6 Hochspannungsgerät mit Spannungsteiler für die Ionenquelle



d) Der Hochspannungskonstanthalter.

Für eine Beschleunigungsspannung von 2.2 KV haben wir versuchsweise ein Gerät gebaut, das nach dem Parallelverfahren arbeitet. Es ist im wesentlichen bei Mc KINNEY, Mc KREA u.a. (Lit. 20) beschrieben. Eine Änderung haben wir nur insofern vorgenommen, dass die Spannung auf einen festen Wert eingestellt ist. Ausserdem haben wir eine Vorwärtsregelung eingebaut. Abb. S_7 gibt die Ergebnisse im Vergleich zur Originalschaltung.

e) Das Netzgerät für die Ionenstrommessung.

Wie vielfach gezeigt (Lit. 21) und wie in einer getrennten Arbeit (Lit. 2b) abgeschätzt wird, ist für einen Gleichstromverstärker mit Elektrometerröhre eine extrem konstante Betriebsspannung notwendig. Wir haben deshalb alle uns bekannten Möglichkeiten ausgenützt, um die geforderte Konstanz zu erlangen. Deshalb eignet sich diese Schaltung besonders gut, um die Prinzipien, die zum Ergebnis führen, etwas ausführlicher zu besprechen.

Abb. S_8 gibt ein Blockschaltbild, aus dem man die Zusammenschaltung der Geräte erkennt.
NG_1 besteht aus einem Gleichrichter (V_1) (Abb. S_9) und aus einem Stabilisationsteil (V_5, V_6, V_7), der 400 V bei 150 mA abgibt. Der Regelgrad des Gerätes NG_1 ist nahezu Null. Mit diesen 400 V wird ein zweites Netzgerät betrieben, das Belastungsschwankungen ausregelt, so dass sich ein Innenwiderstand von 10 mOhm ergibt.

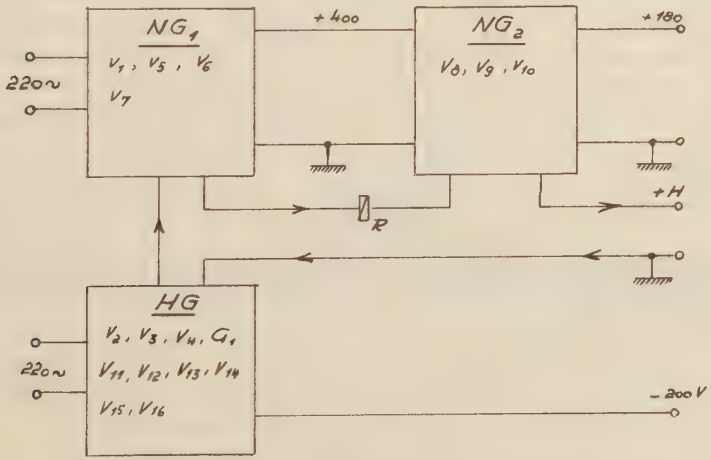


Abb. S_8

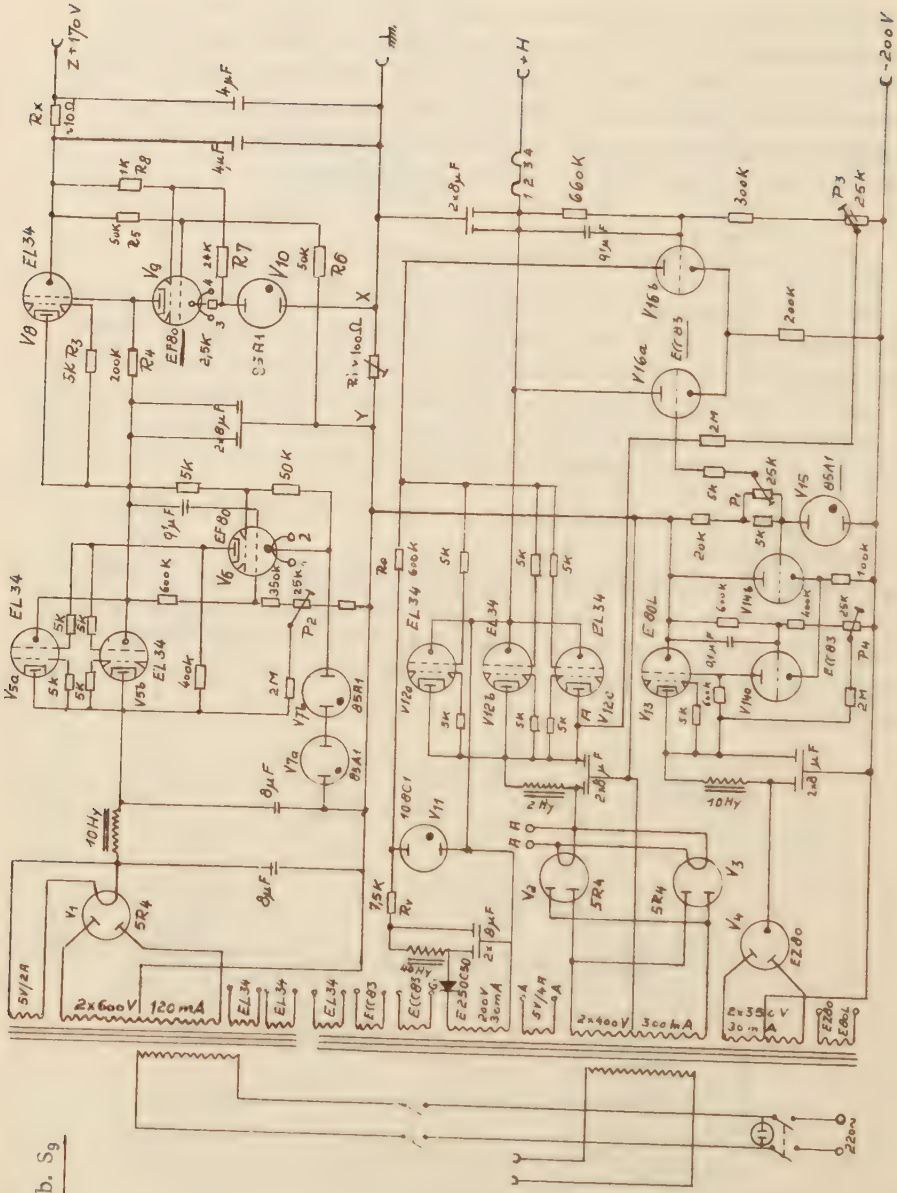

Z+170V
+H
-200V
EL34
EF80
85A1
5R4
EZ80
EC83
E80L
2x600V 120mA
2x400V 300mA
2x350V 30mA
10Hy
220~

Abb. S9

Das Gerät HG besteht ebenfalls aus einem Gleichrichter (V_2, V_3) und einem Stabilisationsteil (V_{11}, V_{12}, V_{16}). Es versorgt bei konstanter Belastung die Heizungen des Verstärkers und der Geräte NG_1 und NG_2 mit konstantem Heizstrom (Serienheizung 300 mA). Für dieses Gerät war eine negative Bezugsspannung vom 200 V nötig, die auch im Verstärker gebraucht wird. Sie wird erzeugt durch V_4, V_{13}, V_{14}, V_{15}. R ist ein Relais, das bei Heizstromausfall (z.B. Fadenbruch) die Geräte NG_1 und NG_2 ausschaltet.

Wir wollen jetzt zuerst HG näher beschreiben:
Durch die Röhren V_{12} (3 · EL 34) fliessen bei Normalbetrieb je 100 mA. Da für die Röhren eine Verlustleistung von 30 W maximal zugelassen ist, darf die Anodenspannung 300 V nicht überschreiten. Man wird also eine Transformatorspannung von 300 V wahlen, die nach der Zweiweggleichrichtung bei Leerlauf 420 V Gleichspannung am Siebkondensator liefert. Bei Vollast (300 mA) sinkt die Gleichspannung dann auf 360 V. Die Ausgangsspannung ist ca 50 V. Damit ist die Anodenspannung von 300 V gegeben.
Die Gleichrichtung geschieht mit zwei Röhren 5 R4 (V_2, V_3), die sich als sehr betriebssicher herausgestellt haben. Das Produkt aus Durchlass-Strom und Sperrspannung soll für diese Röhren den Wert 120 nicht überschreiten. Ausserdem ist der höchstzulässige Kathodenstrom 150 mA für Dauerbetrieb. Es müssen deshalb zwei Röhren genommen werden. Sie sind wechselweise geschaltet, damit bei Ausfall eines Heizfadens immer noch Zweiweggleichrichtung vorhanden ist. Ähnliche Überlegungen gelten für die anderen Gleichrichterschaltungen und sind massgebend z.B. für die Röhrenwahl. Hierher passt vielleicht ein Hinweis auf eine Besonderheit im Gerät zur Magnetstromversorgung. Die Regelröhren für den Magnetstrom müssen immer zuerst Anodenspannung, und dann erst Schirmgitterspannung erhalten (vgl. Abb. S_{16}), weil bei umgekehrter Reihenfolge das Schirmgitter wesentlich überbelastet würde. Man muss also eine Verzögerung für die eine Spannung vorsehen. Da eine direkt geheizte Kathode wesentlich schneller emittiert als eine indirekt geheizte, haben wir zur Schirmgitterspannungsversorgung indirekt geheizte Gleichrichterröhren verwendet. Bei gleichzeitigem Einschalten der Heizungen erscheint die Schirmgitterspannung dann etwa 30 sec später als die Anodenspannung.

Abb. S_{10} gibt die Spannungsverhältnisse am Gerät HG. Wegen der niedrigen Ausgangsspannung (50V) kann nicht, wie gewöhnlich, ein Verstärker zwischen plus- und minus-Ausgang geschaltet werden. Die Verstärkung wäre zu gering. Man muss (Lit. 22) den Fusspunkt des Verstärkers negativ machen. Auch die Vergleichsspannung muss negativ gewählt werden. Da die Stabilität des ganzen Gerätes von diesen beiden Spannungen abhängt, war eine eigene Stabilisationsvorrichtung notwendig. Sie arbeitet mit den Röhren V_4, V_{13}, V_{14}, V_{15} und ist üblich geschaltet. Bemerkenswert ist die Wahl einer Doppeltriode als Verstärker.

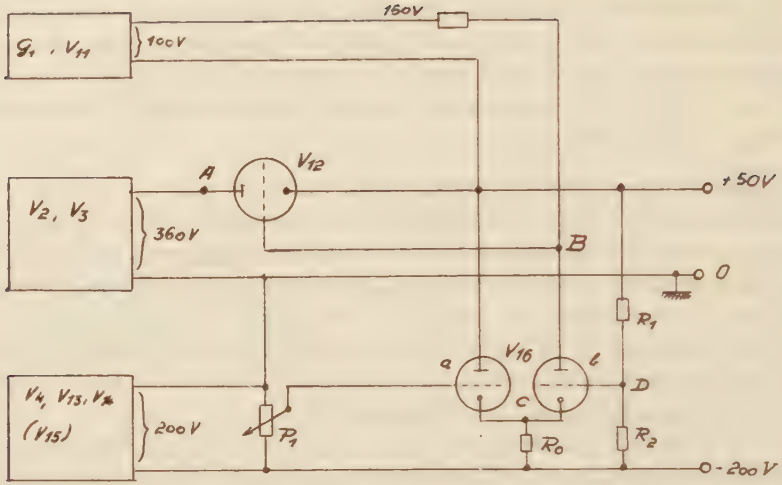


Abb. S_{10}

Bei geringerem Verstärkungsgrad V gehen Schwankungen der Heizspannung wegen der völligen Symmetrie der Anordnung nur im Verhältnis $^1/_V$ im Vergleich zur Pentode ein (Lit. 18). Da unstabilisiert geheizt wird, ist also die Doppeltriode vorzuziehen. Ein Nachteil ist der grössere Brummanteil am Ausgang. In unserem Falle etwa 10 mV.

Da bei Ausfall dieser Bezugsspannung die Spannung $+H_1$ auf 300 V steigt, also die Heizfäden im Verstärker sofort zerstört würden, ist zur grösseren Sicherheit für die am meisten belastete Röhre V_{13} eine Langlebensröhre mit 10 000 garantierten Brennstunden gewählt. Ein Ausfall der Röhre V_{14} verkleinert die Ausgangsspannung +H, ist deshalb für die Betriebssicherheit nicht so gefährlich. Speziell die Röhre ECC 83 wurde gewählt, weil sie gegen mechanische Schwingungen sehr sicher ist. Eine mechanische Schwingung der Elektroden überlagert den Ausgang einer Wechselspannung.

Mehrere Gründe liessen es notwendig erscheinen, die Röhre V_{16} aus einem gesonderten stabilisierten Netzteil (G_1, V_{11}) zu betreiben, und nicht wie sonst üblich am Punkt A anzuschliessen. Bei Anschluss an A ist folgendes der Fall:

1) Weil V_{16} eine Triode ist, machen sich Anodenspannungsschwankungen von V_{16} am Gitter von V_{12} besonders stark bemerkbar.
2) Die Verbindung Anode-Gitter bei V_{12} wirkt als Gegenkopplung und setzt die Verstärkung herab (Lit. 23).

3) Zu grosser Spannungsabfall an R_a, deshalb Verminderung der Verstärkung (vgl. Gl. (9), Seite 39).
4) Der Brummanteil des Ausgangs vergrössert sich.
5) Der Spannungsregelbereich (die Ausgangsspannung $+H_1$ muss in bestimmten Grenzen variabel sein, um das Gerät für Verstärker mit verschiedener Röhrenzahl verwenden zu können) ist bei etwa gleichbleibender Stabilität sehr eingeengt (Lit. 23).

Das zur Verwendung gelangende Netzgerät soll also brummarm sein. Wir wählten deshalb eine verhältnismässig grosse Siebdrossel (40 Hy).
Der Vorwiderstand für den Stabilisator wird nach der Formel

$$R_V = \frac{U_g - U_B}{i_M} \quad \text{berechnet} \qquad (15)$$

Dabei bedeuten:

U_g = Spannung am Gleichrichter

U_B = Brennspannung von V_{11}

i_M = mittlerer Strom durch V_{11}, (in unserem Falle 17 mA, nach Angabe vom Hersteller).

Ist U_g genügend gross, braucht man nicht die feineren Formeln, wie sie z.B. PHILIPS (Lit. 24) angibt, anzuwenden.
Wenn ein Stabilisator, im Gegensatz zu V_{11}, mit konstanter Belastung betrieben wird (also z.B. V_{13}), so wählt man für i_M nicht den in den Tabellen angegebenen Strom, sondern setzt $i_M = 5/6\ i_{max}$ (i_{max} = maximal zulässiger Querstrom). Unter diesen Bedingungen brennt die Röhre nach unserer Erfahrung am stabilsten.
Wir wenden uns wieder dem Spannungsdiagramm S_{10} zu. Für einen Strom von 100 mA durch die Röhre V_{12} ist die Steuergitterspannung ca -5V bei einer Anodenspannung von 300 V. Punkt B hat deshalb 45 V gegen Erde. Wählt man als Vergleichsspannung -110 V (einstellen an P_1), so hat Punkt C bei einer Gitterspannung ($V_{15}a$) von -5 V, -100 V gegen Erde, also ist die Anodenspannung von $V_{16}b$ gleich 150 V.
Nach Formel (9) Seite 39 sollen am Aussenwiderstand R_a etwa 2/3 davon, also 100 V, abfallen. Das ist durch den Stabilisator V_{11} gegeben, dessen positive Elektrode 150 V gegen Erde hat. Also fallen an R_a 105 V ab. Wenn nun der Spannungsteiler R_1/R_2 so gewählt wird, dass im Punkt D die gleiche Spannung herrscht wie am Gitter von $V_{16}a$ (Differenzverstärker), dann stellen sich (nach Einschalten) im Gerät die zuvor geforderten Spannungen ein, also insbesondere die Ausgangsspannung von 50 V. Auf diese einfache Weise lässt sich jede Ausgangs-

spannung nach unserer Erfahrung auf etwa 1% genau berechnen. Der genaue Wert von $+H_1$ wird an P_1 eingestellt. Die für die Widerstände im Differenzverstärker V_{16} massgebende Formel steht z.B. bei ELMORE u. SANDS (Lit. 18). Das wesentlichste dabei ist, dass R_0 möglichst gross sein soll. Damit fliesst aber ein kleiner Strom durch V_{16}, und R_a muss, um Stabilisierung zu erreichen, ebenfalls gross gewählt werden, (in unserem Falle 600 KΩ; mit einem Widerstand von z.B. 300 KΩ erreicht man keine stabilisierende Wirkung).

Für die Spannungsverhältnisse in NG_1 und NG_2 sind ganz ähnliche Überlegungen nötig und brauchen deshalb im einzelnen nicht erörtert zu werden. Es sei aber auf folgendes hingewiesen:
Sämtliche Widerstände in NG_2 sind Drahtwiderstände (R_3 - R_8), ebenso alle Vorwiderstände für die Glimmstabilisatoren. Dadurch ist im ersten Fall eine Langzeitkonstanz der Ausgangsspannung gewährleistet; auch reagiert der Ausgang nur sehr wenig auf Temperaturschwankungen. Im zweiten Falle sind die Widerstände relativ hoch belastet und haben deshalb als Drahtwiderstände eine lange Lebensdauer.
Der Widerstand R_i ist geeignet, den Innenwiderstand von NG_2 herabzusetzen (vgl. Anhang II): Wenn die Belastung steigt, dann sinkt die Ausgangsspannung. Gleichzeitig wird aber der Punkt X positiver gegen den Punkt Y. Das verkleinert den Anodenstrom in V_9, die Gitterspannung von V_8 wird deshalb positiver, und die Ausgangsspannung steigt an. Man erreicht also Ausregelung der Belastungsschwankung, in günstigen Fällen bis auf $\varrho_u = 0$.

Das alles gilt, wenn die Belastungsschwankungen nicht zu gross und nicht zu schnell sind.
Die mit diesem Gerät erreichte extreme Stabilität zeigen die Abb. S_{11} und S_{12}.

Es mag interessant sein, mit einigen in der Literatur bekanntgewordenen Schaltungen zu vergleichen. Dazu dient Tabelle S_{13}.

Tabelle S_{13}

Lit.	Magnetfeld	Hochspannung	Ionennachweis-Netzgerät	Emission
(25)	1 : 60 000	1 : 30 000	1 : 50 000	0.1%
(26)	1 : 20 000	1 : 20 000	1 : 100 000	0.1%
(20)	1 : 40 000	1 : 20 000	1 : 50 000	0.1%
(73)	1 : 20 000	-	-	-
(36)	-	-	-	0.1%
(74)	-	-	-	1%
unser Gerät	1 : 80 000	1 : 30 000	1 : 200 000	0.1%

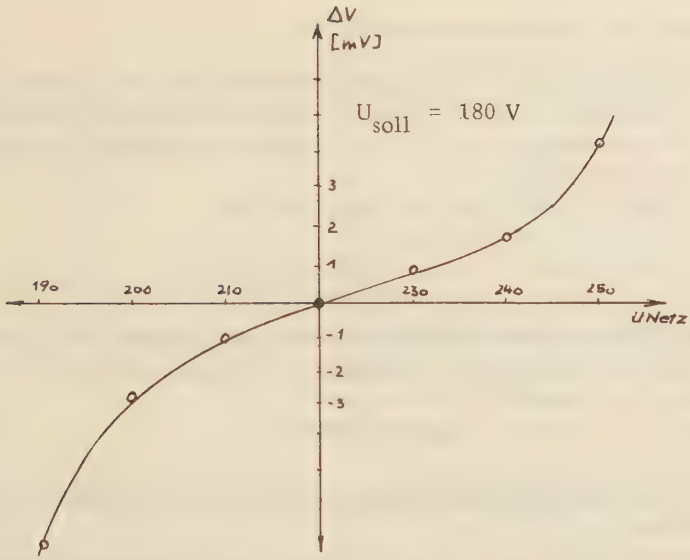


Abb. S_{11}

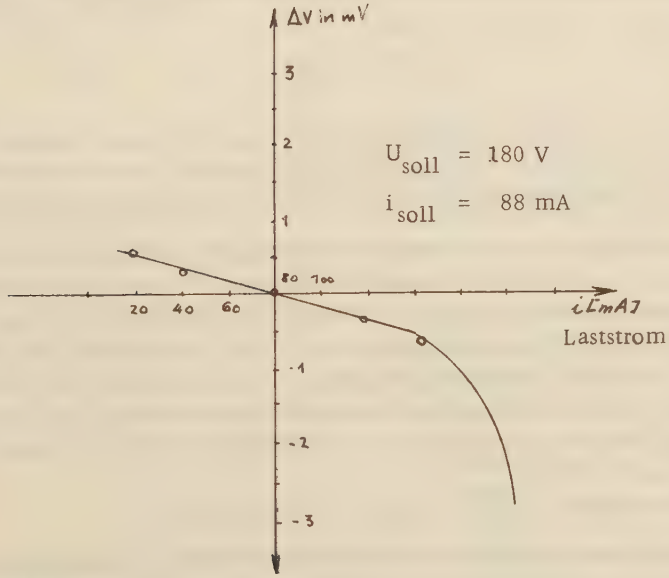


Abb. S_{12}

f) Die Stabilisierung des Magnetfeldes.

Da in unserem Gerät die einzelnen Ionenmassen dadurch aufgesucht werden, dass das Magnetfeld verändert wird, muss der Magnetstrom in weiten Grenzen variiert werden können. Gl. (1), Seite 52 ergibt in Verbindung mit Abb. J_8: Von 10 mA bis 180 mA (1).
Nach Gl. (16a), Seite 18 muss das Magnetfeld um

$$\Delta H = \frac{(b + d)H}{2R} \qquad (2)$$

geändert werden, um eine Massenlinie vermessen zu können. Will man 10 Punkte auf der Intensitätskurve (peak) bekommen, so braucht man ein

$$\Delta H = 10^{-4} \cdot H \qquad (2a)$$

wenn man die entsprechenden Zahlenwerte einsetzt (b = 0.2 mm; d = 0.2 mm; r = 200 mm).
Wegen Abb. I_8 kann man i = prop. H setzen, d.h. es sollen beim Magnetstrom noch Stromunterschiede von

$$\Delta i = 10^{-4} \cdot i \qquad (3)$$

eingestellt werden können. Das alles bei einem Regler mit der Stabilität

$$\frac{\Delta i}{i} \approx 10^{-5} \qquad (4)$$

Bei allen uns bisher bekanntgewordenen Magnetfeldreglern wurden diese drei Forderungen (1), (3), (4) dadurch erfüllt, dass der Strom zunächst in Stufen grob und dann innerhalb der einzelnen Stufen kontinuierlich geregelt wurde.

In unserem Gerät war früher eine derartige Regelung eingebaut. Besonders bei Analysen von Kohlenwasserstoff-Gemischen empfanden wir eine solche Anordnung aber als ungünstig. – Nach einigen Misserfolgen gelang es uns, einen Stromregler zu bauen, der die oben gestellten Forderungen erfüllt durch Regelung mit einem Drehknopf. Es erwies sich als genügend, den Strom und nicht das Feld zu stabilisieren: Ein Protonen-Resonanzgerät ergab bei Stromstabilisierung über lange Zeit hinweg keine Änderung des Feldes, die die vorgegebene Toleranz überschritt.
Der Stromregler basiert auf folgender Überlegung:

Wenn man einen Strom i durch einen Widerstand R fliessen lässt und durch eine geeignete Regelanordnung dafür sorgt, dass bei Änderung des Widerstandes

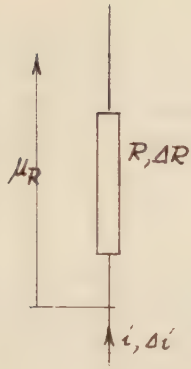


Abb. S_{13a}

um $-\Delta R$ die Spannung $U_R = i \cdot R$ konstant bleibt, dann gilt, um diese Bedingung zu erfüllen, für die Stromänderung

$$\Delta i = \frac{\Delta R}{R - \Delta R} \cdot i \qquad (5)$$

Will man für jede beliebige Massenlinie (peak) den Regelwiderstand um denselben Betrag ΔR ändern, so ist die durch (5) charakterisierte Anordnung nicht ganz brauchbar. Man müsste R einen zweiten Widerstand parallelschalten, den man mitregelt und für den gilt:

$$R_2 = \frac{10^{-4} \cdot R_0 (R_0 + \Delta R_0)}{\Delta R_0 - 10^{-4} \cdot R_0} \qquad (6)$$

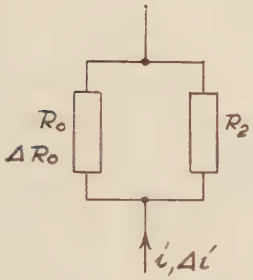


Abb. S_{13b}

wobei nur $\Delta R_0 > 10^{-4} \cdot R_0$, aber sonst beliebig und konstant ist.
Im anderen Falle regelt die Anordnung zu stark.
Diese letzte Feinheit haben wir zunächst nicht berücksichtigt, d.h. wir nehmen in Kauf, dass ΔR nicht für alle Massenlinien gleich gross ist (ΔR wird mit wachsendem Strom kleiner). Wir benützen sie aber ab und zu in der Weise, dass wir für grosse Massen unserem Regelwiderstand einen zweiten Widerstand parallelschalten, um das hier sehr klein werdende ΔR zu vergrössern. Bei automatischer Registrierung (Schreiber) wird die Vergleichsspannung verändert.

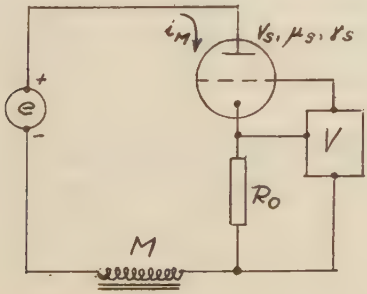
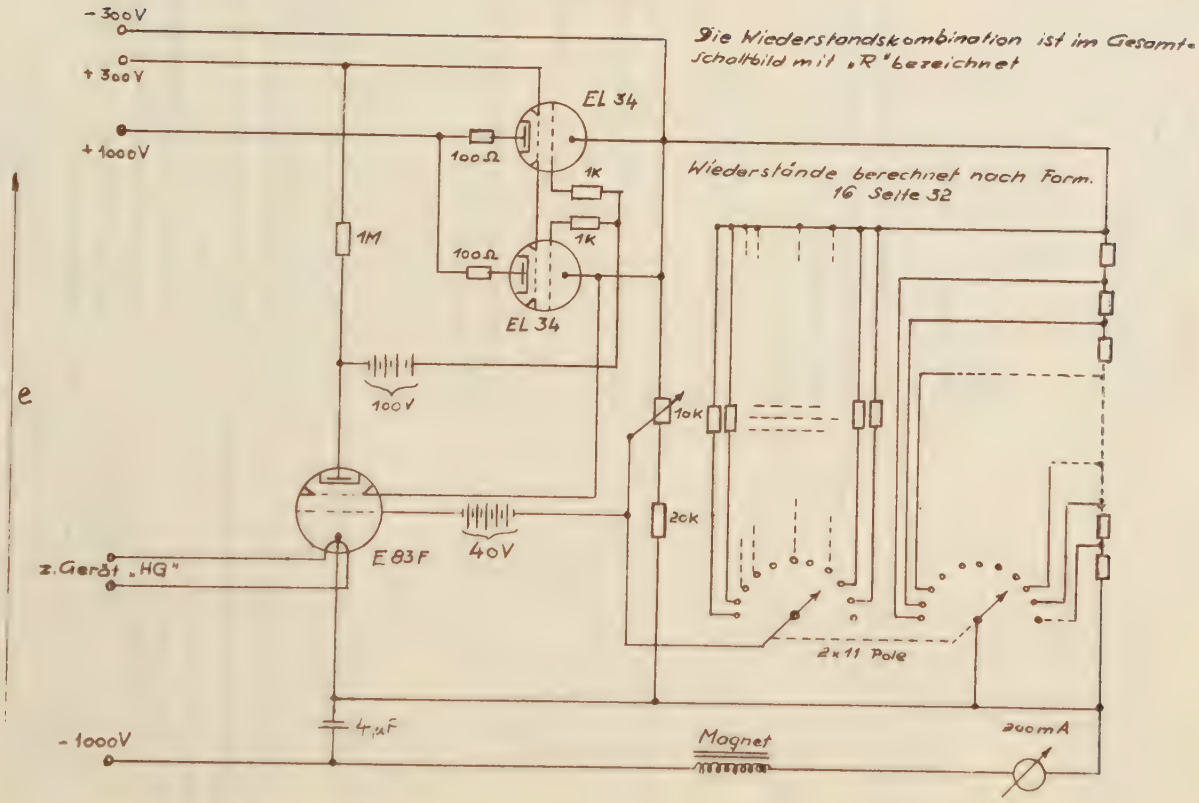


Abb. S_{14}

Wir wollen zuerst den Regler beschreiben, der Gl. (5) erfüllt. Dazu dient Abb. S_{14} mit den Bezeichnungen:

- e ⟶ Spannungsquelle
- M ⟶ Magnet
- μ_V ⟶ Verstärkungsfaktor von V
- μ_s ⟶ Verstärkungsfaktor von V_s
- R_0 ⟶ Widerstand
- r_s ⟶ Innenwiderstand von V_s

Abb. S_{15}


- 300V
+ 300V
+ 1000V
- 1000V
Die Wiederstandskombination ist im Gesamtschaltbild mit „R" bezeichnet
EL 34
EL 34
100 Ω
100 Ω
1K
1K
1M
100V
40V
E 83F
10k
20k
Wiederstände berechnet nach Form. 16 Seite 32
2x11 Pole
4 µF
Magnet
200mA
z. Gerät „HG"
e

Der Strom durch den Magneten fliesst auch durch R_o und V_s. Eine Spannungsänderung ΔU an R wird verstärkt und gegenphasig zu ΔU auf das Steuergitter von V_s gegeben. Dadurch erhält die Anordnung am Widerstand R_o einen effektiven Innenwiderstand von

$$R_i^* = \frac{1}{\frac{\mu_s \mu_v}{r_s} + \frac{1}{R_o}} \qquad (7)$$

Dabei ist: $R_i^* \ll 1 < R_o$, weil $\mu_s \mu_v \gg 1$ ist.

Für ein ΔU an R_o gilt nun

$$\Delta U = R_i^* \cdot \Delta i_M \qquad (8)$$

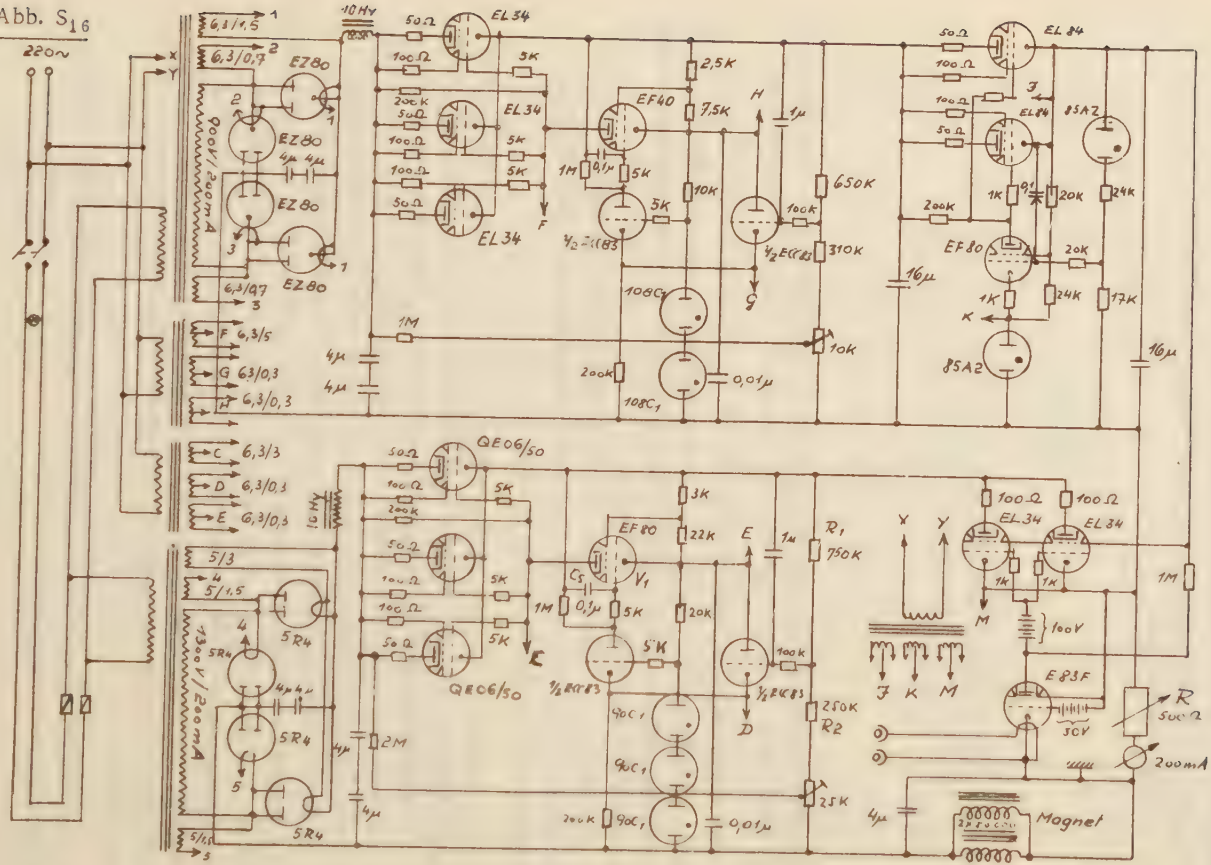
Wegen (7) bleibt daher die Spannung U an R nahezu konstant, wenn man nur $\mu_s \mu_v$ gross wählt. Daher ist dieser Regler geeignet, Gl. (5) zu befriedigen.

Die von uns gebaute Schaltung ist in Abb. S_{15} gezeichnet. Dabei ist die Röhre V_s im Interesse eines breiten Regelbereiches als Pentode geschaltet. Dazu ist eine sehr konstante Schirmgitterspannung nötig, die einem getrennten, hochkonstanten Netzgerät entnommen wird.
Die Spannung e wird von einem stabilisierten Netzgerät geliefert, das einen zweistufigen Verstärker enthält. Die vollständige Schaltung gibt Abb. S_{16}.
Bemerkenswert an der Schaltung ist noch folgendes:

1) Der Kondensator C_s. Netzgeräte mit zweistufigen Verstärkern hohen Verstärkungsgrades (10^4fach) pflegen in mehreren höheren Frequenzen zu schwingen, weil für diese Frequenzen die Phasenbedingung nicht mehr stimmt und die Gegenkoppelung über R_1/R_2 deshalb zur Rückkoppelung wird. Man setzt in den meisten Fällen die Verstärkung herab, um dieses Schwingen zu verhindern. C_s macht das unnötig. Allerdings hat auch diese Anordnung einen Nachteil: Das Ausregeln schneller Belastungsschwankungen erfordert bei dem angegebenen C-Wert etwa die dreifache Zeit. So wird z.B. eine Belastungsschwankung (Schwankungsdauer 0.002 sec) von 30% der Vollast auf 80% der Vollast ohne C_s innerhalb 1/10 sec ausgeregelt, mit C_s erst innerhalb ca 3/10 sec.
Allerdings ist der Spannungssprung, infolge der kleineren Verstärkung, im ersten Fall grösser.

2) Der Verstärkungsgrad für die Pentode V_1 ist optimal eingestellt. Dabei ist folgende Formel massgebend:

Abb. S_{16}


220~
900V/200mA
1300V/200mA
EZ80
EL34
EF40
EL84
85A2
EF80
108C1
QE06/50
5R4
EF80
V1
½ ECC83
90C1
E83F
Magnet
R
500Ω
200mA
100V
50V
10Hy
2,5K
7,5K
650K
310K
10K
1M
0,01μ
200K
3K
22K
20K
1K
24K
17K
16μ
2M
25K
250K
R1
750K
R2
5K
4μ
2,5K

$$i_a \cdot R_a = u_b \left(1 - \frac{1}{\sqrt{m \cdot b}}\right) \quad 0.67\, u_b \qquad (9)$$

Dabei ist i_a = Anodenstrom, R_a = Aussenwiderstand

u_b = Betriebsspannung,

m, b= Konstanten, die für alle Röhren etwa gleich gross sind.

3) Zur Einstellung der kleinen Stromdifferenzen (vgl. Gl. (3)) haben wir einen Regelwiderstand R gebaut, der nach dem Prinzip der Walzenbrücke arbeitet. Bei einem Gesamtwiderstand von 500 Ω lassen sich noch Widerstandsunterschiede von $\Delta R = 0.01\,\Omega$ mühelos einstellen.

4) Für Isotopenanalysen (kleine Massenbereiche) ist es unzweckmässig, einen so grossen Walzenwiderstand zu benützen. Da der Walzenwiderstand unter dem Schreibpult angebracht ist, lässt er sich leicht gegen eine etwas andere Schaltanordnung, die in Abb. S_{17} im Prinzip wiedergegeben ist, austauschen. Die Regelung erfolgt dabei in Stufen.

a) Grobregelung: Für die Grobregelung wird R_0 in Stufen geändert und zwar so, dass sich für jede Stufe ΔR_0 immer eine konstente Stromdifferenz ergibt. Da für die Regelung Gl. (5) gilt, werden für steigenden Strom die ΔR_0 immer kleiner.

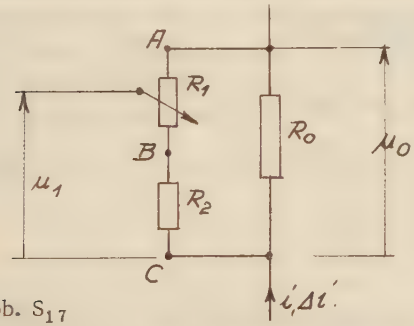


Abb. S_{17}

b) Feinregelung: Innerhalb der Stufen wird der Strom mit dem Potentiometer R_1 (Helipot) geregelt. Dabei wird die Spannung U_1 am Potentiometerabgriff konstant gehalten. Dann steigt die Spannung an R_0 mit zunehmendem Strom. Mit der Beziehung $U_0 = i \cdot R_0$ sieht man, dass man mit einem vorgegebenen Spannungsteilerverhältnis AB/BC nur eine der Grobstufen (z.B. die unterste) von Anfang bis Ende durchregeln kann; alle anderen (höheren) überschneiden sich bei gleicher Variation von R_1 sehr stark. Ist z.B. $R_1 = R_2$, dann verdoppelt sich beim Durchdrehen des Potentiometers jeweils der anfangs eingestellte Strom. Das bedeutet aber einen Verlust an Einstellempfindlichkeit. Man muss also, um dies zu umgehen, das Verhältnis AB/BC für jede Stromstufe anders wählen. Das erreicht man z.B. zweckmässig durch Parallelschalten eines Widerstandes R_3

(Abb. S_{18}) zum Potentiometer. Mit den Bezeichnungen der Abb. S_{18} gilt:

$$U_0 = \frac{R_2 + x}{R_2} \cdot U_1 \qquad (10)$$

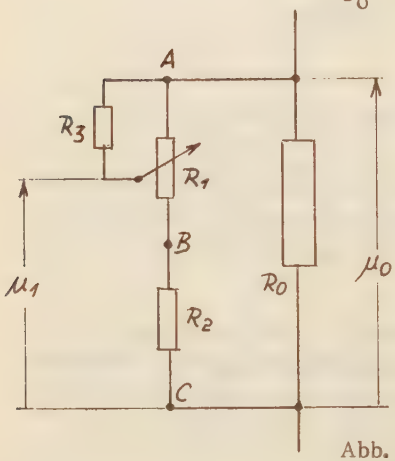


Abb. S_{18}

wobei x der Wert der Parallelschaltung von R_1 und R_3 ist, wenn der Abgriff bei B steht. Dann hat i um Δ i zugenommen, d.h. es ist

$$U_0 = R_0 (i + \Delta i) \qquad (11)$$

i ist der Wert des Stromes, wenn der Abgriff bei A steht, d.h. wenn $U_0 = U_1$ ist.

Dann ist mit (10) und (11)

$$x = \frac{R_2 \, R_0 \, (i + \Delta i)}{U_1} \qquad (12)$$

R_0 berechnet sich aus dem Anfangswert des Stromes zu

$$R_0 = \frac{U_0}{i} = \frac{U_1}{i} \qquad (13)$$

x berechnet sich aus

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_3} \qquad (14)$$

so erhält man mit (12), (13) und (14)

$$R_3 = \frac{R_1 \, R_2 \cdot \Delta i}{R_1 \cdot i - R_2 \cdot \Delta i} \qquad (15)$$

In unserer Schaltung haben wir $R_2 = 2 \, R_1 = 20 \cdot 10^3 \, \Omega$ gewählt, dann ist

$$R_3 = \frac{20 \cdot 10^3 \cdot \Delta i}{i - 2 \Delta i} \quad [\Omega] \qquad (16)$$

Dabei ist für Δi die konstante Stromdifferenz der Grobstufen und für i der Anfangswert des Stromes jeder Stufe einzusetzen.

C) Emissionskonstanthalter

Für unsere Zwecke ist eine Elektronenstoss-Ionenquelle diejenige mit dem breitesten Verwendungsbereich.
Die Ionenerzeugung durch Elektronenstoss ist durch die differentielle Ionisierung s (Lit. 27) gekennzeichnet. Bei einem Elektronenstrom i_e und einem Gasdruck p ist der durch Elektronenstoss erzeugte Ionenstrom i_i (Lit. 27)

$$i_i = s \cdot p \cdot i_e \qquad (1)$$

Das ist zum mindesten für kleine Gasdrucke richtig (Lit. 28) und vorallem die Voraussetzung für Isotopenhäufigkeitsmessungen.
Bei fast allen massenspektrometrischen Häufigkeitsmessungen wird ein konstanter Ionenstrom gefordert, wenn man einmal im Rahmen einer Messung auf eine bestimmte Masse eingestellt hat. Deshalb soll i_e konstant sein.
Ausserdem besteht bei Kohlenwasserstoff-Analysen zumindest die Hoffnung auf bessere Reproduzierbarkeit sowohl der Eichspektren als auch der Analysenergebnisse, wenn i_e konstant ist, d.h. wenn immer dieselben Verhältnisse in der Ionenquelle vorliegen.
Für Häufigkeitsmessungen lässt sich die nötige Konstanz leicht abschätzen:

Nimmt man an, s und p seien konstant, dann folgt aus (1):

$$\frac{\Delta i_e}{i_e} = \frac{\Delta i_i}{i_i} \qquad (2)$$

Elektronenstrom- und Ionenstromkonstanz sind einander direkt proportional.
Mit der auf Seite 19 formulierten Konstanz der Fokusierungsgrössen ergab sich eine Schwankung des Ionenstroms von

$$\frac{\Delta i_i}{i_i} = 10^{-3}$$

bei Einstellung auf Maximalintensität. Es ist deshalb sinnvoll, zu fordern, dass die von der Ionenquelle hervorgerufenen Schwankungen nicht grösser sein dürfen. D.h., es soll sein:

$$\frac{\Delta i_e}{i_e} < 10^{-3} \qquad (3)$$

Für Kohlenwasserstoff-Analysen lässt sich eine ähnliche Abschätzung nicht vornehmen. Man kann also nur sagen: der Elektronenstrom soll möglichst konstant sein. Aus diesem Grunde haben wir untersucht, wie sich gewisse Eichspektren in Abhängigkeit vom Emissionsstrom verändern. Hierzu vgl. Seite 82.

Eine unerwünschte Schwankung von i_e kann verschiedene Ursachen haben. Die naheliegendsten sind:

(1) Änderung der Emission der Glühkathode durch Netzspannungsschwankungen.

(2) Änderung der Emissionseigenschaften der Kathode durch Oberflächeneffekte.

(3) Schwankungen der Elektronenbeschleunigungs-Spannung durch Netzspannungsschwankungen und Änderung der Kontaktpotentiale.

(4) Vorablenkung des Elektronenstrahls durch das Eigenfeld des Fadens und durch das Streufeld des Trennmagneten (nur bei Ionenquellen mit schwachem oder garkeinem Führungsfeld).

(5) Änderung der Stromdichte in der Kathode durch Abnahme des effektiven Fadendurchmessers infolge Oxydation und Verdampfung.

(6) Isolationsverluste (Kriechströme).

(7) Bei Apparaten mit veränderlicher Beschleunigungsspannung verursacht der Durchgriff der Beschleunigungsspannung eine Änderung des Emissionsstromes.

(8) Unkontrollierbare Abgabe von Sekundärelektronen aus den Wänden des Ionisationsraumes.

Man sucht nun eine Regelanordnung, die alle diese Einflüsse kompensiert. Es sind aber noch einige andere Forderungen anzuschliessen:

(9) Der Elektronenpinsel im Ionisationsraum soll von konstantem Querschnitt ($a \cdot b$) sein und soll möglichst immer denselben Weg nehmen (dabei soll eine der Zahlen (a, b) möglichst klein sein).

(10) Die Temperatur im Ionisationsraum soll konstant sein.

(11) Die Lebensdauer der Kathode (Lit. 29) darf durch eine Regelanordnung nicht übermässig verkürzt werden.

(12) Es soll keine (oder wenigstens konstante) Massendiskriminierung eintreten.

(13) Die Elektronenbeschleunigungsspannung darf sich durch die Regelung nicht ändern.

Von verschiedenen Autoren (Lit. 30) wurde versucht, den auftretenden, komplexen Schwierigkeiten Herr zu werden; doch ist nach unserer Meinung noch niemand die befriedigende Kompensation gelungen, vor allem deswegen, weil manche Regeleigenschaften nur auf Kosten der Verschlechterung anderer gewonnen wurden.
Es scheint überhaupt so zu sein, dass es keine universelle Stossquelle gibt. Man wird jeweils den dem speziellen Problem angepassten, günstigsten Kompromiss eingehen müssen.

Die bisher in unserem Spektrometer verwendete Anordnung (Abb. E_1) ist eine der einfachsten, die bekannt wurden (Lit. 31):
Die Stabilisierung der Emission wird durch Erzeugung einer grossen Raumladung um die Kathode K erreicht. Die Raumladung wird gross dank eines magnetischen Führungsfeldes H_f und einer Reflektionselektrode R für die Elektronen. Dadurch wird ausserdem der Wirkungsgrad beträchtlich erhöht. Man braucht nur die Kathode mit konstanter Spannung zu betreiben.

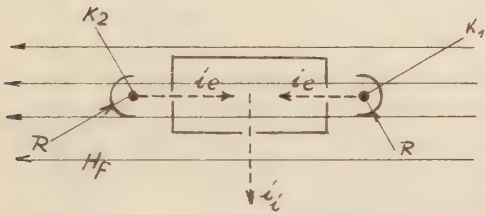


Abb. E_1

Diese Art der Stabilisierung erweist sich aber als völlig ungenügend und ist nur für mehr oder weniger qualitative Messungen geeignet. Wir beobachteten Schwankungen des Emissionsstromes um ± 5% innerhalb von 3 Minuten.

Einen grossen Schritt vorwärts brachte die Anwendung eines Prinzips, das schon 1937 (Lit. 32) für Ionisationsmanometer angegeben wurde. Die Wirkungsweise +) wird aus Abb. E_2 ersichtlich:

+) Die Schaltung ist der Typ einer Parallelstabilisierung nach Seite 15, angewendet auf Wechselstrom.

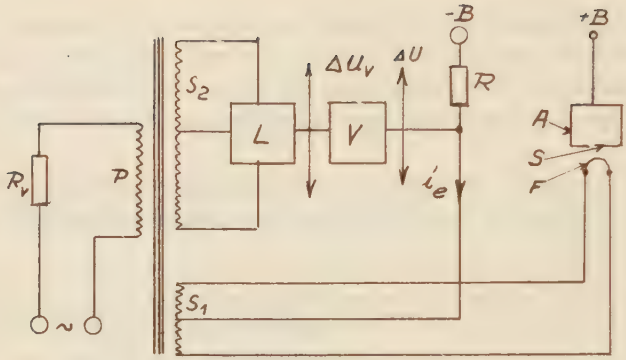


Abb. E_2

Die Kathode F wird aus der Sekundärwicklung S_1 eines Transformators T geheizt. Der Elektronenstrom i_e fliesst von -B über den Widerstand R, über die Kathode zur Anode A (Ionisationsraum) und zurück zu +B. Eine zweite Sekundärwicklung S_2 des Transformators T wird von einer Last L belastet. Die Belastung kann durch eine Steuerspannung U_V geändert werden.
Man nehme an, die Emission nehme infolge irgend eines Einflusses zu:

$$i_e' = i_e + \Delta i_e$$

Dadurch wird an R ein zusätzlicher Spannungsabfall erzeugt:

$$\Delta U = R \cdot \Delta i_e$$

Ein Verstärker V verstärkt:

$$\Delta U_V = V \cdot \Delta U = V \cdot R \cdot \Delta i_e$$

Mit U_V wird L so gesteuert, dass die Belastung grösser wird. Das erzeugt in der Primärwicklung von T einen grösseren Strom, also an R_V einen zusätzlichen Spannungsabfall. Die effektive Primärspannung wird erniedrigt, die Heizspannung an S_2 sinkt deshalb ebenfalls. Dadurch wird aber der Emissionsstrom kleiner.
Die Anordnung wirkt also stabilisierend auf i_e.
Eine von uns erprobte Schaltung, die eben dieses Prinzip verwirklicht, zeigt Abb. E_3. Abb. E_4 gibt die Regelfunktion wieder. Die zeitliche Stabilität über 2 Stunden bleibt innerhalb ± 0.3 % Abweichung vom Sollwert.

Abb. E_3

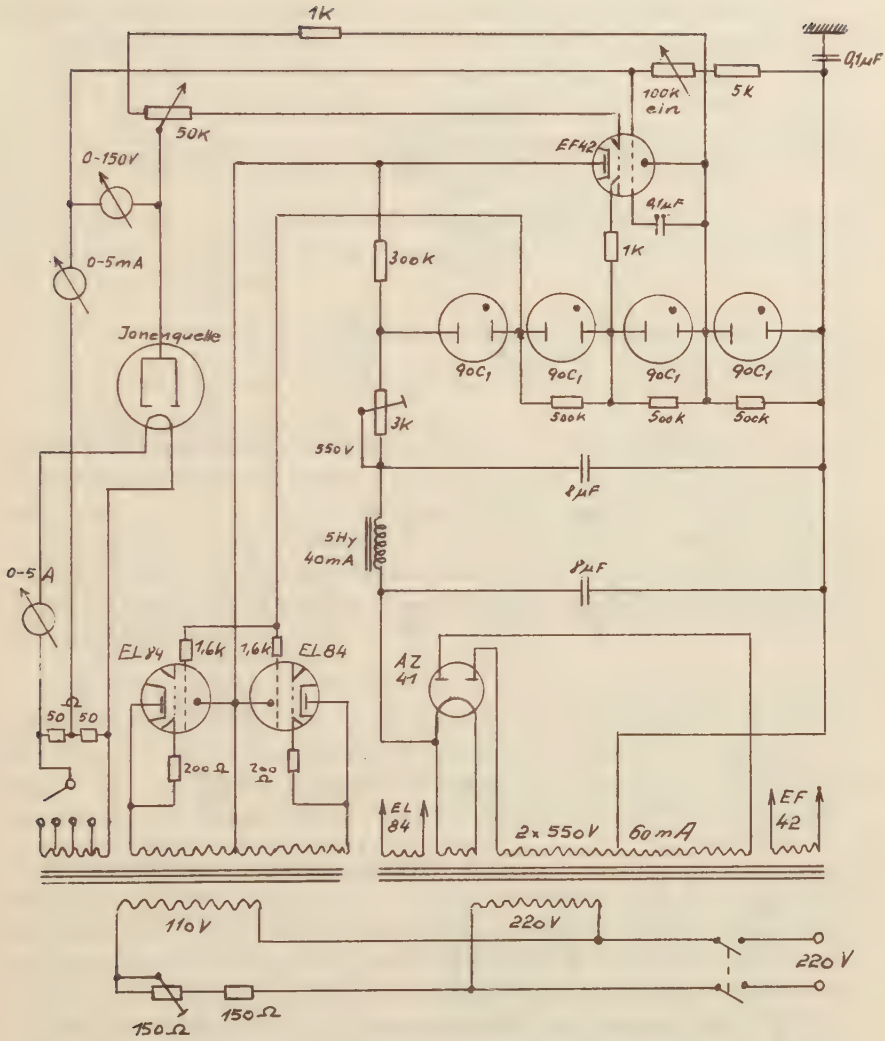
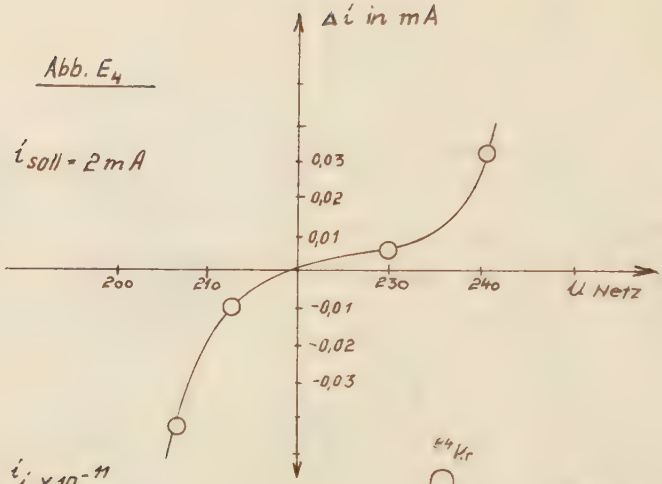

1K
0,1µF
100K
ein
5K
50K
0-150V
EF42
4,1µF
1K
0-5mA
300K
Jonenquelle
90C1
90C1
90C1
90C1
500K
500K
500K
3K
550V
8µF
5Hy
40mA
8µF
0-5A
EL84
1,6K
1,6K
EL84
AZ
41
50
50
200Ω
200Ω
EL
84
2x 550V
60mA
EF
42
110V
220V
220V
150Ω
150Ω

Abb. E_4

$i_{soll} = 2\,mA$



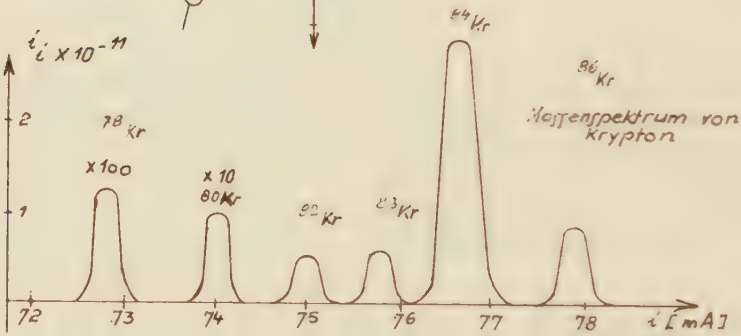
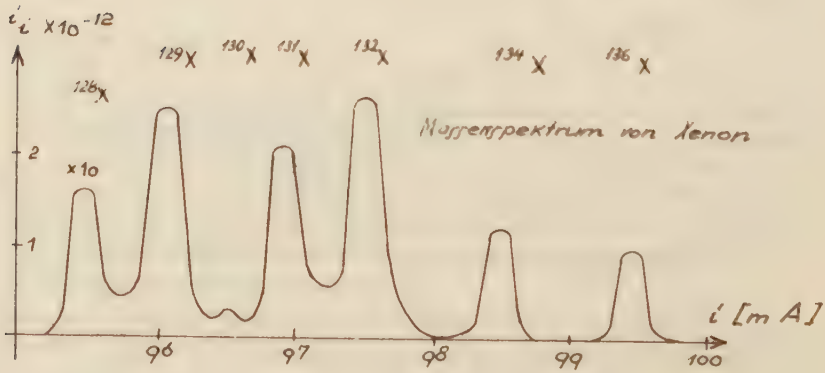


Abb E_5



Die Schaltung wurde auf die ursprüngliche HEILsche Anordnung (Lit. 33) angewendet +). Abb. E_5 gibt einige Messergebnisse, die wir erzielten.
Die Schaltung hat aber einige grundsätzliche Nachteile:

(1) Schwankungen des gesamten Kathodenstroms werden dazu benützt, die Emission zu stabilisieren. Von Interesse ist aber lediglich derjenige (meist kleine) Anteil des Kathodenstroms, der durch den engen Spalt S in den Ionisationsraum eintritt und zur Ionisierung benutzt wird. Schwankungen der Gesamtemission brauchen aber nicht Schwankungen des ionisierenden Elektronenpinsels zur Folge zu haben (Ursache z.B. Kriechströme).

(2) Andererseits braucht eine Schwankung des ionisierenden Elektronenpinsels nicht von einer Schwankung der Gesamtemission herzurühren (Ursache z.B. Sekundärelektronen).

(3) Durch die Regelung wird die Temperatur in der Ionenquelle beeinflusst.

(4) Als Verstärker findet ein unstabiler Gleichspannungsverstärker Verwendung.

Punkt (2) wird in einer anderen Arbeit (Lit. 2b) ausführlich diskutiert. Er kann durch elektronische Mittel, um die es hier in der Hauptsache geht, nicht aufgehoben werden. In einem späteren Abschnitt (Seite 77) haben wir versucht durch günstige Wahl des Führungsfeldes den Sekundärelektronen-Einfluss herabzusetzen. Eine genaue Beurteilung der Sachlage würde aber langwierige Untersuchungen erfordern und besonders eine spezielle Konstruktion des Ionisationsraumes notwendig machen.

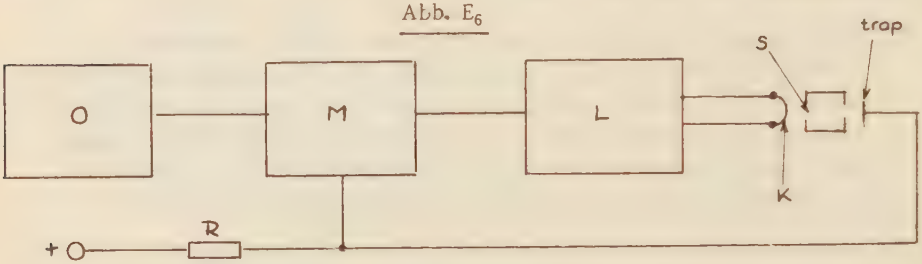
Punkt (3) kann man z.B. dadurch begegnen, dass man die Kathode mit konstanter Leistung versorgt. Dann muss man aber für die Regelung der Emission einen anderen Weg einschlagen. NIER u.a. (Lit. 34, 35) und später PELCHOWITCH (Lit. 25) haben dafür ein Raumladegitter in den Weg des Elektronenstroms gestellt. Das hat einige Vorteile, die PELCHOWITCH ausführlich diskutiert.

Einige kommerzielle Geräte verwenden eine zusätzliche Heizwicklung, um den Ionisationsraum zu thermostieren. Da man aber die Temperaturschwankungen in der Ionenquelle durch geeignete Behandlung der Kathode und durch konstruktive Massnahmen (Lit. 2b) klein halten kann, haben wir auf die volle Berücksichtigung von Punkt (3) in unserer endgültigen Schaltung verzichtet.
Wir benützen jedoch einzig den ionisierenden Elektronenpinsel zur Regelung. Dazu wird dieser in einem gesonderten Auffänger („trap")(Lit. 3b) aufgefangen. Ausserdem verwenden wir einen stabilen Wechselspannungsverstärker. Dabei haben wir uns an eine Arbeit von A. K. SOLOMAN u.a. (Lit. 36) gehalten.

+) Bemerkenswert ist der Übergang von der raumladungsbegrenzten zur temperaturbegrenzten Elektronenemission.

Das Blockschaltbild der Emissionsstabilisierung gibt Abb. E_6. Daraus ist die Wirkungsweise ersichtlich.

Abb. E_6



Ein 1000 Hz-Oszillator O erzeugt eine kleine Wechselspannung $\mathfrak{U}_{\sim}$, die über eine Steuerstufe M in einen 45W-Leistungsverstärker L geführt wird. Von diesem Leistungsverstärker wird die Kathode geheizt. In der Steuerstufe kann die in den Verstärker L angespeiste Wechselspannung durch eine Steuergleichspannung in ihrer Amplitude geändert werden. (Differenzverstärker mit regelbarer Verstärkung). Die Steuergleichspannung gewinnt man aus dem Spannungsabfall, den der Trap-Strom am Widerstand R erzeugt.
Jetzt ist die Art der Regelung deutlich.
Steigt der Trap-Strom, so wird $\mathfrak{U}_{\sim}$ in der Weise gesteuert, dass L eine kleinere Fadenheizspannung abgibt. Dadurch sinkt die Emission wieder.

Abb. E_7 gibt die endgültige Schaltung. Der Oszillator ist ein zweistufiger Verstärker mit einem frequenzbestimmenden T-Glied in der Rückkopplungsleitung. Für konstante Amplitude sorgt ein Kaltleiter (Wolframfadenlampe) als Kathodenwiderstand (amplitudenabhängige Gegenkopplung).
In der Steuerstufe wird der Spannungsabfall an R mit einer konstanten Spannung (2 · 5651) verglichen. Der Sollwert des Emissionsstroms wird an P_2 eingestellt.
Der Leistungsverstärker besteht aus einer Phasendrehstufe und aus einer Gegentaktleistungsstufe (2 · 6L6). Um den Ausgang an die niedrige Impedanz (ca 1Ω) des Heizfadens anzupassen, waren zwei Ausgangstransformatoren notwendig. Die Elektronenbeschleunigungsspannung kann mit P_3 variiert werden.

Der Schalter S_2 schaltet ein Messinstrument so um, dass es

(1) den Trapstrom; (2) die Gesamtemission;
(3) die Elektronenbeschleunigungsspannung misst.

Mit dieser Schaltung konnten wir recht befriedigende Ergebnisse erzielen.

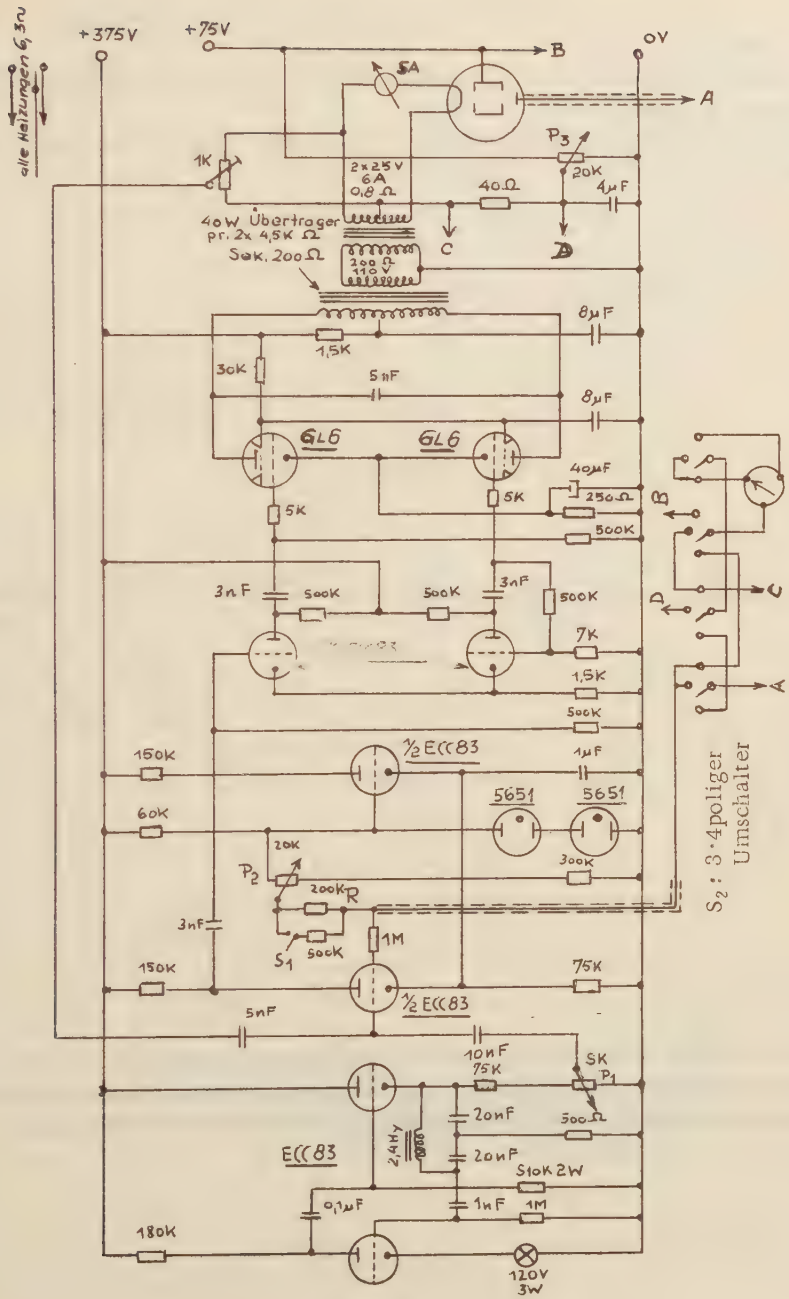
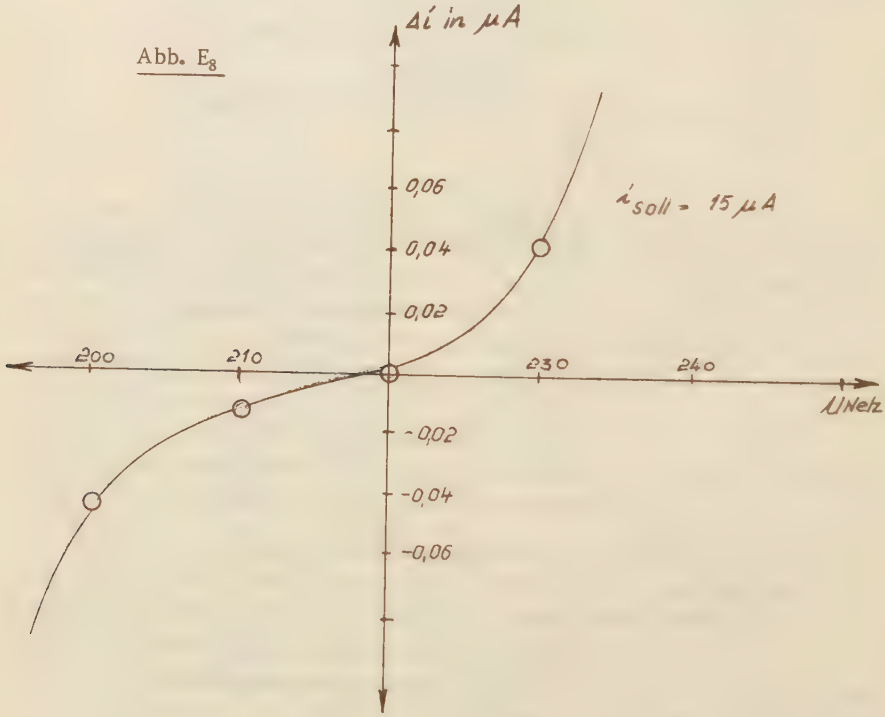

alle Heizungen 6,3V
+375V
+75V
0V
B
A
SA
P3
20K
1K
2x25V
6A
0,8Ω
40Ω
4µF
40W Übertrager
pr. 2x 4,5K Ω
Sek. 200Ω
200Ω
110V
C
D
8µF
1,5K
30K
5nF
8µF
6L6
6L6
40µF
250Ω
5K
5K
500K
3nF
500K
500K
3nF
500K
7K
1,5K
500K
150K
½ ECC83
1µF
5651
5651
60K
20K
P2
200K
R
300K
3nF
S1
500K
1M
150K
75K
½ ECC83
5nF
10nF
75K
SK
P1
20nF
500Ω
ECC83
2,4Hy
20nF
S10K 2W
0,1µF
1nF
1M
180K
120V
3W
S2: 3·4poliger Umschalter

Abb. E_7

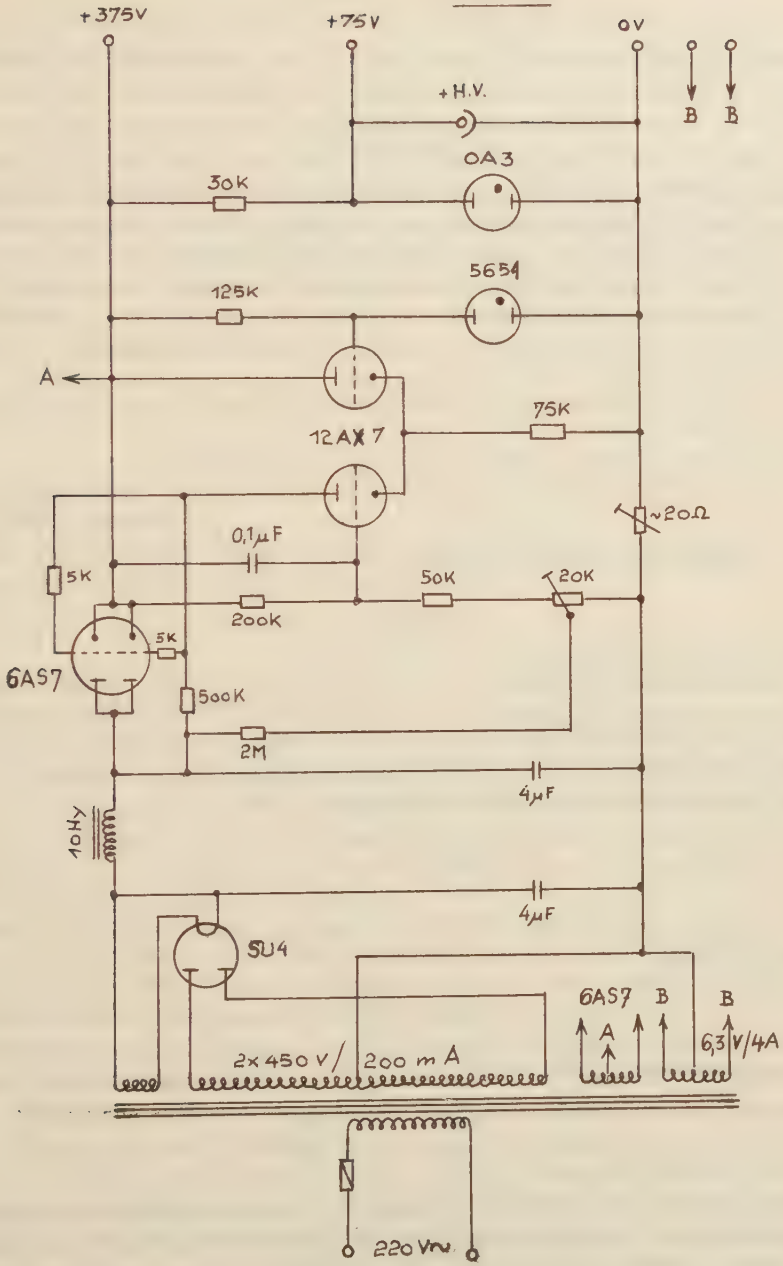
Abb. E_8 gibt die Regelfunktion +). Im übrigen sei auf die Testmessungen Absch.V verwiesen.
Die in der Ionenquelle und im Verstärker gebrauchten stabilen Spannungen erzeugt ein Netzgerät nach Abb. E_9.
Es liefert 370 V bei 170 mA mit einer Stabilität von 1 : 30000 und einem Innenwiderstand von 0.05 Ω.

Abb. E_8



+) Die zeitliche Stabilität hängt von der untersuchten Substanz ab. Bei Edelgasen und Stickstoff ist die Stabilität < 0.1 %. Bei Sauerstoff und gewissen organischen Verbindungen beobachtet man Schwankungen von max. 0.3 %. Die Angaben gelten für ein Zeitintervall von ½ h.

Abb. E_9


+375V
+75V
0V
+H.V.
B
B
OA3
30K
5654
125K
A
12AX7
75K
~20Ω
0,1μF
5K
50K
20K
200K
5K
6AS7
500K
2M
4μF
10Hy
4μF
SU4
6AS7
B
B
A
6,3V/4A
2x450V/200mA
220Vw

D) Magnetfeldmessung

Bei Messung von Spektren organischer Verbindungen machten wir die Erfahrung, dass es nicht immer möglich war, bei der Vielzahl der dabei auftretenden Linien, jeder eine Masse zuzuordnen. Das kam ganz einfach daher, weil das Strommessinstrument für den Magnetstrom in Massen „geeicht" war und infolge der ziemlich breiten Hysterese unseres Magneteisens eine mindestens zweideutige Anzeige gab. Man hätte versuchen können, die Skala immer aus der Sättigung zu durchfahren. Das war aber nicht immer möglich. Ausserdem wäre eine gewisse Dehnung des Bereiches wünschenswert gewesen. Die hohen Massen lagen nur um Zeigerbreite auseinander.
Deshalb erwies es sich als notwendig, das Magnetfeld direkt zu messen.

Wir wollen uns zuerst kurz überlegen, was ein derartiges Messgerät für unseren Zweck leisten sollte:
Für die Beziehung zwischen Magnetfeld und Masse gilt (Lit. 37)

$$H = K \cdot \sqrt{M} \qquad (1)$$

und unter gewissen Versuchsbedingungen

$$K = 216.2 \qquad (2)$$

d.h. für Masse 1 ca. 216 Gauss
Masse 200 ca. 3000 Gauss
Das gibt also etwa den Messbereich.

Für den geometrischen Abstand D zweier um ΔM verschiedener Massen (Dispersion) gilt in unserer speziellen Anordnung (Lit. 40):

$$D = R \frac{\Delta M}{M} \quad [cm] \qquad (3)$$

Bei Änderung des Magnetfeldes um ΔH verschiebt sich eine Massenlinie um die Strecke (Lit. 76)

$$a = 2 \cdot R \cdot \frac{\Delta H}{H} \qquad (4)$$

Der Abstand zweier um ΔM verschiedener Massen entspricht also einem ΔH von

$$\Delta H = \frac{D \cdot H}{2R} = \frac{1}{2} H_M \frac{\Delta M}{M} \qquad (5)$$

Als Empfindlichkeit des Magnetfeldmessgerätes kann man definieren die Anzahl der Teilstriche auf dem Ablese-Instrument pro ein Gauss Magnetfeldänderung.
Eine lineare Anzeige sei folgendermassen definiert:

Auf dem Anzeige-Instrument sollen die Massen gleichen Abstand haben, also z.B. 2 Teilstriche; d.h.

$$A = k \cdot M \qquad (6)$$

$$(A = \text{Skalenteile}).$$

Für lineare Anzeige bedeutet das wegen (5), dass die Empfindlichkeit des Gerätes eine ganz bestimmte Funktion des Magnetfeldes sein muss, oder etwas genauer: Mit wachsender Feldstärke muss das Gerät empfindlicher werden.

Da $$M = \frac{H^2}{K^2} \quad \text{ist,}$$

gilt mit (6) $$A = k \cdot \frac{H^2}{K^2} = \alpha \cdot H^2 \qquad (7)$$

Der angezeigte Wert A auf dem Instrument als Funktion des Feldes H sei Eichkurve genannt.
Nach (7) ist also für lineare Massenanzeige die Eichkurve eine Parabel.
Die Empfindlichkeit E ist die Steigung von (7),

also $$E = 2\alpha \cdot H \qquad (8)$$

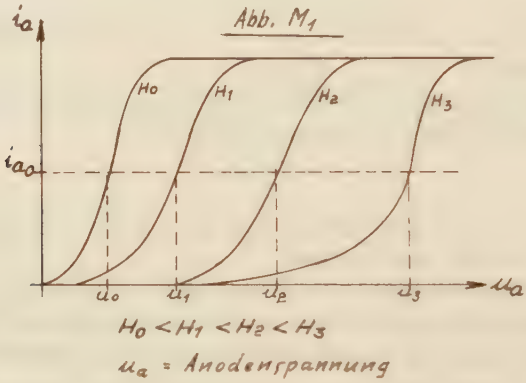
Ausserdem soll die Anzeige reproduzierbar sein, d.h. die Eichkurve darf eine gewisse Breite $\pm \varepsilon$ nicht überschreiten.
Man erkennt an einem Beispiel, was etwa gefordert werden muss: Der Masse 200 entspricht etwa ein Magnetfeld von 3000 Gauss. Masse 199 liegt ca 8 Gauss daneben. Wenn man pro Masseneinheit 2 Teilstriche rechnet und auf $\pm \varepsilon = \frac{1}{2}$ Teilstrich reproduzieren will, so muss also eine relative Messgenauigkeit von 0.6 ‰ bei einer Empfindlichkeit von 0.25 Skt/Γ erreicht werden. Für Masse 40 ist die Empfindlichkeit etwa 0.1 Skt/Γ.

Für die praktische Ausführung bieten sich verschiedene Möglichkeiten an, für viele sind auch schon genauere Ausführungen gemacht worden (Lit. 38a). Unsere Bestrebungen gingen dahin, eine Methode zu wählen, die das Magnetfeld direkt an einem robusten Schalttafelinstrument anzeigt und leichte Eichmöglichkeiten bietet. Mit diesen Forderungen ist die Zahl der Möglichkeiten bei erträglichem Aufwand beträchtlich eingeengt, besonders auch, wenn man die oben abgeleiteten Forderungen anschliesst. So scheidet z.B. die Ausnutzung des Hall-Effekts bei Halbleitern wegen zu grosser Temperaturabhängigkeit aus. Allerdings wurde uns erst kürzlich, nachdem wir unser Gerät schon gebaut hatten, durch eine mündliche Mitteilung bekannt, dass bei Siemens u. Halske neuerdings Halbleiter mit sehr geringem Temperaturgang des Hall-Effekts entwickelt worden seien.

Am bekanntesten ist wohl eine Anordnung, wie sie von WALCHER u.a. (Lit. 38) beschrieben wird, und neuerdings auch in einigen russischen kommerziellen Instrumenten eingebaut ist. Die Autoren benutzen eine sich im Feld drehende Spule.
Bei unseren Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass sich mit etwa demselben Aufwand zwei für diesen Zweck noch nicht näher beschriebene Methoden anwenden lassen. Beide wurden genauer untersucht.

a) Das Magnetron.

Wenn man den Anodenstrom durch ein Magnetron konstant hält, so stellt sich für jedes Magnetfeld eine bestimmte Anodenspannung ein. Das erkennt man sofort aus der statischen U_a-i_a-Kennlinie in Abb. M_1, in der H als Parameter zu betrachten ist.



Da der Innenwiderstand eines Magnetrons klein ist gegen den Innenwiderstand einer Pentode, braucht man das Magnetron nur als Aussenwiderstand der Pentode zu schalten und das Messgerät ist prinzipiell fertig (Abb. M_3).
Die am Magnetron gemessene Spannung U_M ist ein Mass für das Magnetfeld H, das das Magnetron durchsetzt.

Von uns wurde eine Schaltung nach Abb. M_3 erprobt.

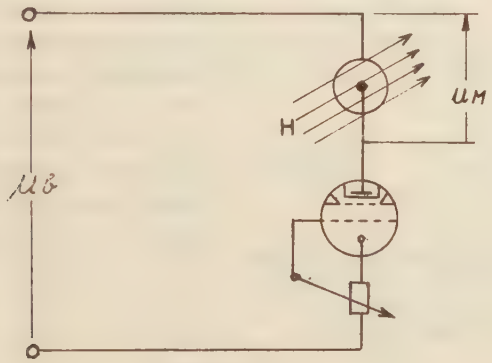


Abb. M_3

Dabei machte uns die Erzeugung der konstanten Hochspannung U_b einige Mühe. Die dabei gewonnenen Erfahrungen waren uns aber bei der Beschleunigungsspannungserzeugung sehr nützlich. Die uns am wichtigsten scheinende Erkenntnis sei hier mitgeteilt:
Werden Röhren bei derartigen Schaltungen mit Überspannung (bis zu sechsmal Nennspannung) betrieben, dann zeigt eine Schaltung nach dem Serien-Typ gute Kurzzeit-Stabilität, während eine Schaltung nach dem Parallel-Typ sehr gute Langzeit-Stabilität aufweist, bei kurzseitigen, oft gar nicht kleinen Schwankungen, die sich aber über lange Zeiten ausmitteln.
Die für uns wichtigste Gleichung für das Magnetron ist:

$$H = \frac{0.672}{r_a} \sqrt{u_M}$$

r_a: Anodenradius H: Magnetfeld u_M: Anodenspannung

Daran erkennt man, dass dieser Methode für grosse Felder wegen der höchstzulässigen Spannung U_M am Magnetron Grenzen gesetzt sind. Tatsächlich fanden wir auch, dass die Methode für 2000 Gauss gerade noch brauchbar war.

Obwohl die Genauigkeit der Ablesung und die Auflösung (die Konstante k) hervorragend sind, genügt der Messbereich nicht ganz unseren Forderungen. Wir haben uns deshalb letztlich zu einer anderen Methode entschieden.

b) Hochfrequenzmethode.

Ein magnetischer Werkstoff hat für eine bestimmte Feldstärke H_1 eine bestimmte Induktion B_1 (Abb. M_5).

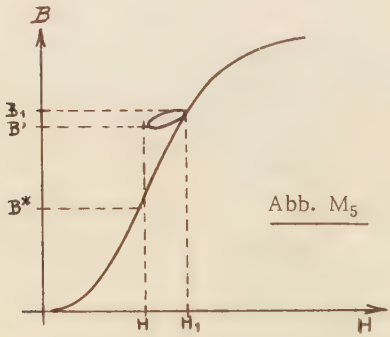


Abb. M_5

Verändert man das Feld H_1 um den kleinen Betrag ΔH auf H', so ändert sich B um ΔB auf B'. B ist grösser als der entsprechende Wert B^* auf der Neukurve. Erhöht man das Feld wieder auf H_1, so kehrt B wieder von B auf B_1 zurück. Man durchläuft eine ziemlich schmale Schleife. Diese zyklischen Änderungen sind nahezu reversibel, wenn ΔH klein genug ist.

Man nennt dann den Quotienten

$$\mu_{rev} = \left(\frac{\Delta B}{\Delta H}\right)_{H_1}$$

die reversible Permeabilität bei der Feldstärke H_1.
H_1 nennt man auch die Vormagnetisierung.
μ_{rev} ist nun eine monoton fallende Funktion der Vormagnetisierung. Abb. M_6 gibt diese Funktion für ein Hochfrequenzeisen (Sirufer) und für einen Mangan-Zink-Ferrit.

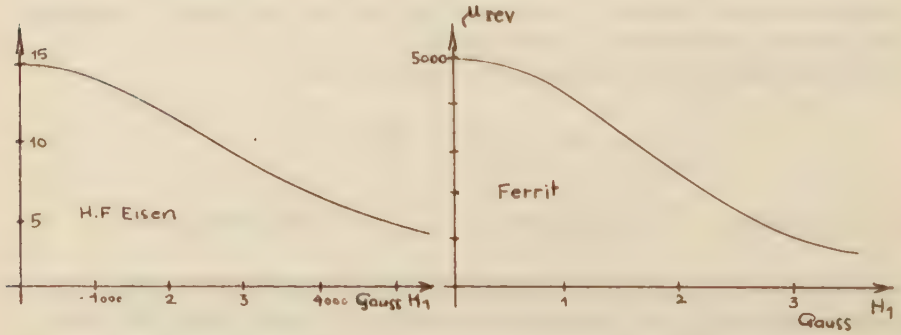


Abb. M_6

Diese Abhängigkeit kann man zur Magnetfeldmessung verwenden, da ja die Selbstinduktion L einer Spule eine Funktion der Permeabilität ist.
Allerdings lassen sich Absolutmessungen nicht ausführen, weil der Eisenkern der Sondenspule das Feld stört. Da es bei unseren Messungen aber nur auf relative Kenntnis des Feldes ankommt, scheint uns diese Methode günstig, besonders auch deshalb, weil die Spule weitgenug entfernt von der Stelle, wo das Feld homogen sein soll, angebracht werden kann.
H. BOUKE (Lit. 39) beschreibt einige Geräte, die den genannten Effekt ausnutzen. Bei diesen Anordnungen ist aber für eine reproduzierbare Direktanzeige über einen grossen Bereich ein relativ grosser Aufwand nötig.
Wir haben uns deshalb eine etwas andere Anordnung überlegt, die im Prinzip auf eine Brückenmethode hinausläuft. Abb. M_7 gibt das Schema wieder.

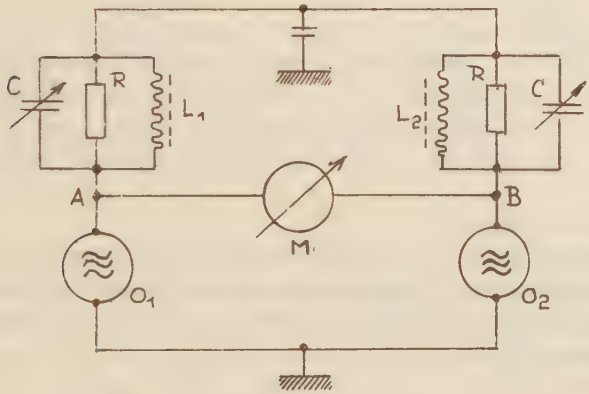


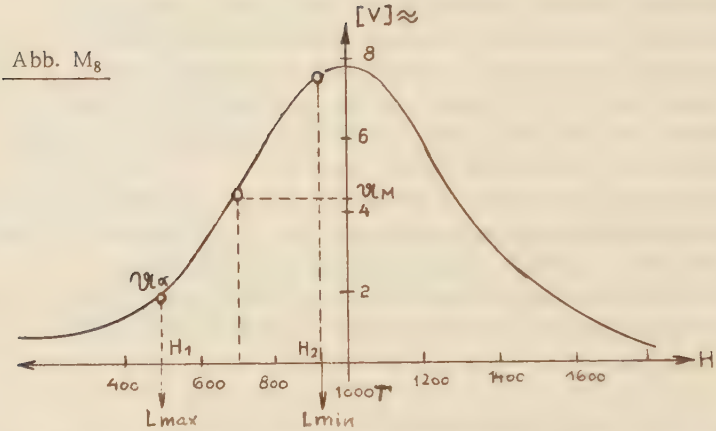
Abb. M_7

(L_1, R, C) und (L_2, R, C) sind zwei Parallelschwingkreise mit dem Betrag der Impedanz

$$|\mathfrak{Z}| = \frac{R}{\sqrt{1 + R^2 \left(\frac{1}{\omega L} - \omega C\right)}}$$

O_1, O_2 sind Hochfrequenzoszillatoren, die in Amplitude $\mathfrak{U}$, Phase φ und Frequenz ω der abgegebenen Wechselspannung genau übereinstimmen und einen gegen $|\mathfrak{Z}|$ grossen Innenwiderstand haben. M ist ein Spannungsmessgerät, das die gleichgerichtete Spannung zwischen A und B leistungslos misst. M soll keine Kopplung zwischen L_1 und L_2 herstellen. Abb. M_8 gibt die an den von uns verwendeten Kreisen gemessene Spannung in Abhängigkeit von H wieder.

Abb. M_8



Wenn man den markierten Bereich der Kurve (zwischen L_{max} und L_{min}) zunächst in erster Näherung als linear ansieht und wenn die Charakteristiken der beiden Kreise (L_1, R, C) (L_2, R, C) gleich sind, so machen sich Spannungsschwankungen des Oszillators am Messinstrument M nicht bemerkbar und haben auch auf die Empfindlichkeit, die ja durch die Steilheit der Kurve gegeben ist, keinen Einfluss.

Das Messprinzip ist nun folgendes:

Eine Spule L_1 kommt in das zu messende Feld, der entsprechende Kreis wird so eingestellt, dass eine Spannung $\mathfrak{U}_a$ (Abb. M_8) am K[illegible] liegt. Der Kreis mit L_2 (ausserhalb des Feldes) wird auf Mittelflanke ($\mathfrak{U}_M$) eingestellt. Das Messinstrument zeigt dann eine Spannung

$$E = \varrho(|\mathfrak{U}_M| - |\mathfrak{U}_a|)$$

an, die ein Mass für die Vormagnetisierung in L_1 ist.

Steigert man die Vormagnetisierung, so nimmt L_1 entsprechend ab. E wird kleiner und kehrt seine Polarität dann um, wenn die Spannung an L_1 den Wert $\mathfrak{U}_M$ erreicht hat. Wenn man also ein Messinstrument mitdem Nullpunkt in der Mitte der Skala nimmt, so kann man den Induktivitätsverlauf von

$L_{max} = f(H_1)$ bis $L_{min} = f(H_2)$ verfolgen ($H_2 > H_1$).

Durch Verstellen des Kondensators C kann man die Resonanzkurve des Kreises (L_1, R, C) so verschieben, dass für H_2 wieder die Spannung $\mathfrak{U}_a$ an ihm liegt. Dann kann man die Vormagnetisierung weiter steigern und am Messinstrument verfolgen. So ergibt sich eine einfache Bereichsumschaltung. Diese Bereichsumschaltung ermöglicht es erst, ein gewöhnliches Schalttafelinstrument zu verwenden.

Wenn N die Anzahl der Bereiche ist, so darf die Reproduzierbarkeit des Instruments $N \cdot \varepsilon$ sein, wenn auf $\pm \varepsilon$ reproduziert werden soll. Das geht natürlich nur so lange, als sich die Permeabilität des HF-Eisens in der Spule noch ändert, d.h. solange man nicht in der Sättigung ist. Bei dem von uns verwendeten Eisen ist die Sättigungsfeldstärke ca 3500 Oersted. Das L/C-Verhältnis des Kreises wird man so wählen, dass es in der Mitte des Messbereiches am günstigsten ist. Die praktische Verwirklichung dieses Gedankens zeigt schematisch Abb. M_9 und das genaue Schaltbild Abb. M_{10}.

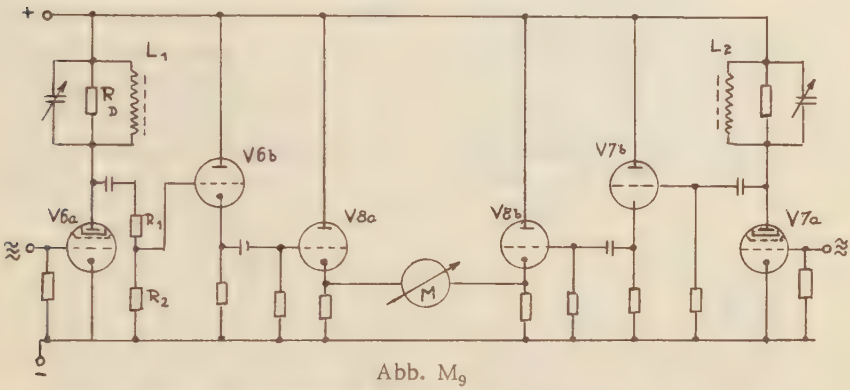
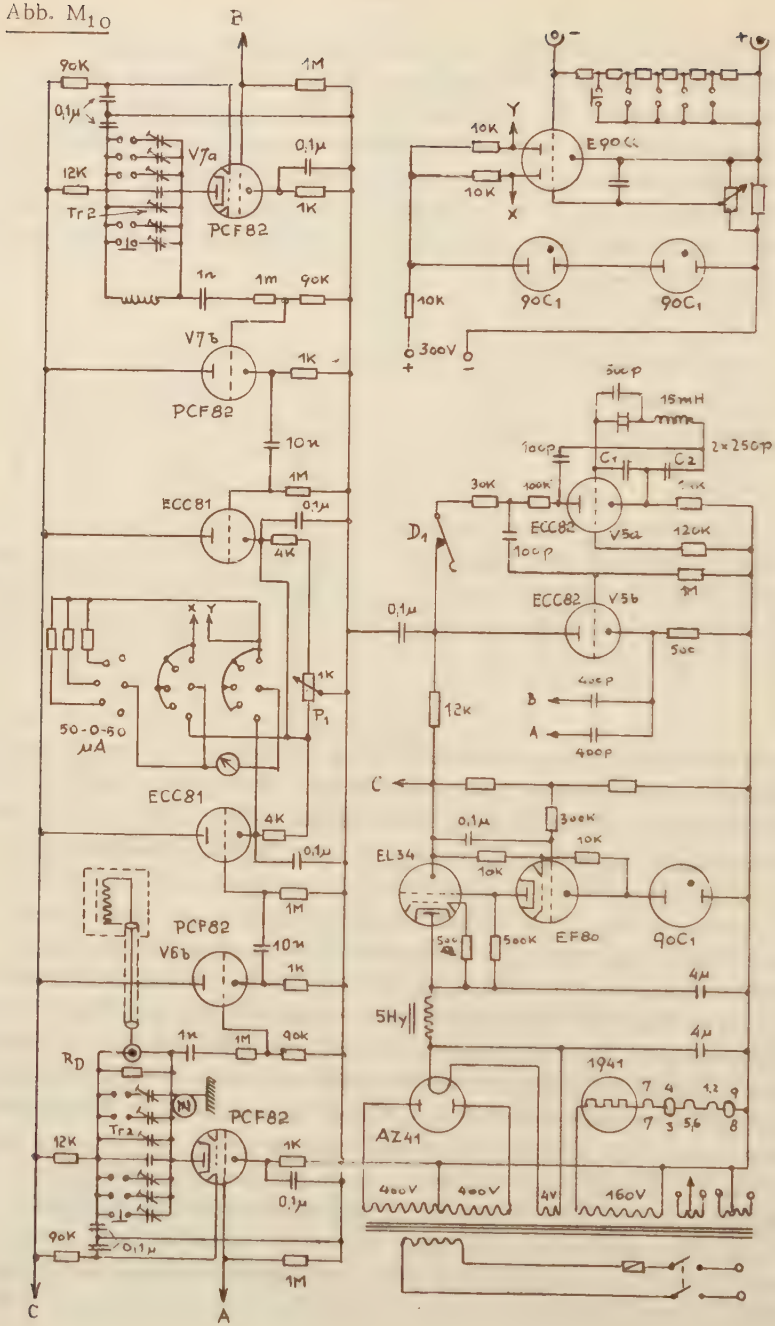


Abb. M_9

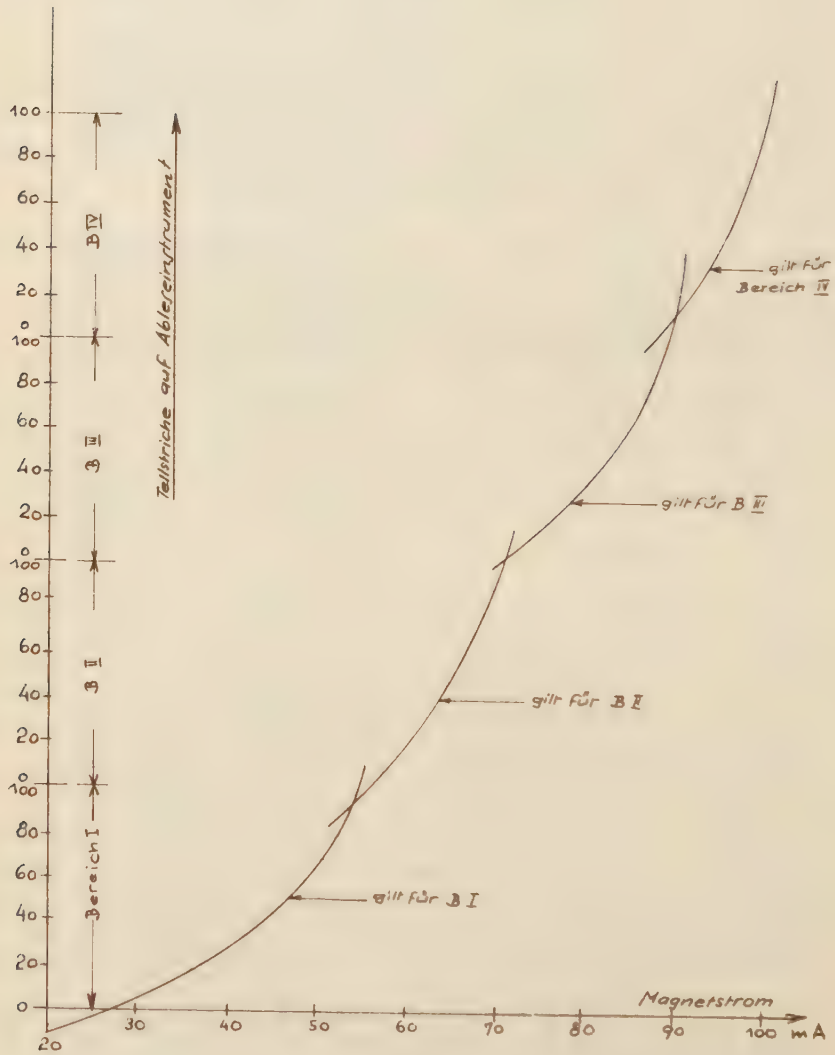
Die Kreise L_1 und L_2 sind Aussenwiderstände von Pentoden (V_{6a}, V_{7a}). Die Spannungen an den Schwingkreisen werden über Kathodenverstärker (V_{6b}, V_{7b}) ausgekoppelt und in einem als Differenzverstärker geschalteten Röhrenvoltmeter verglichen. Das Röhrenvoltmeter richtet die Wechselspannungen auch gleich (C-Einstellung des Arbeitspunktes). Der quarzgesteuerte Oszillator (V_{5a}) schwingt auf 131 KHz. Er ist stark gegengekoppelt, um konstante Ausgangsamplitude zu gewährleisten. Ausserdem ist er gegen Änderungen der Röhrenkapazitäten unempfindlich (C_1, C_2). Um Rückwirkungen der Messapparatur zu vermeiden, wird die HF-Spannung über einen Kathodenverstärker (V_{5b}) ausgekoppelt. Der Kathodenverstärker V_{6b} ist so geschaltet, dass er bei grossen Wechselspannungsamplituden übersteuert ist. Der dadurch erzeugte Oberwellengehalt verbessert die in Gl. (8) geforderte Linearität nach unseren Messungen um etwa 20%. Schon die besondere Form der Kurve Abb. M_8 ist günstig zur Erlangung der geforderten Eichkurve. Durch Ausprobieren eines geeigneten Dämpfungswiderstandes R_D parallel zu L_1 und durch Wahl eines geeigneten Spannungsteilerverhältnisses R_1/R_2 (Abb. M_9) sowie durch geeignete Wahl des Punktes L_M (Abb. M_8) kann man der Eichkurve nahezu Parabelgestalt geben. Der Punkt L_M kann durch die Trimmer $Tr_{1,2}$ (Abb. M_{10}) leicht immer wieder nachgestellt werden (Eichung).

Abb. M_{10}


B
90K
1M
0,1µ
V7a
0,1µ
12K
Tr2
PCF82
1K
1n
1m
90K
V7b
1K
PCF82
10n
1M
ECC81
0,1µ
4K
X
Y
1K
P1
50-0-50
µA
ECC81
4K
0,1µ
1M
PCF82
V6b
10n
1K
RD
1n
1M
90K
PCF82
12K
Tr2
1K
0,1µ
90K
0,1µ
1M
C
A
10K
Y
E90C
10K
X
90C1
90C1
10K
300V
500p
15mH
100p
2×250p
C1
C2
30K
100K
ECC82
V5a
120K
D1
100p
1M
ECC82
V5b
0,1µ
500
400p
B
12K
A
400p
C
0,1µ
300K
10K
EL34
10K
EF80
90C1
500
500K
4µ
5Hy
4µ
1941
AZ41
400V
400V
4V
160V

Um die Symmetrie des Röhrenvoltmeters mit Hilfe des Potentiometers P_1 einstellen zu können, kann der Oszillator mit dem Druckknopf D_1 ausgeschaltet werden. Um die geforderte Reproduzierbarkeit zu erreichen, erwies es sich als notwendig, sowohl die Heizungen als auch die Anodenspannungen zu stabilisieren.
Die Mess-Spule wird mit einem Coaxialkabel in das Magnetfeld geführt. Die ganze Anordnung wurde lediglich am Punkt (Z) geerdet. Dieser Punkt ist mit dem Aussenleiter des Coax-Kabels verbunden. So konnte erreicht werden, dass die Messapparatur gegen Einstreuungen von aussen abgeschirmt ist. Auch Verbiegungen des Coaxialkabels geben am Instrument keinen Ausschlag.
Abb. M_{11} gibt die Eichkurve.
Die genaue Berechnung der gesamten Schaltung unter Berücksichtigung der obengestellten Forderungen sei einem Hochfrequenzigenieur vorbehalten. Wir wollen uns hier mit dem erreichten Ergebnis zufriedengeben, das natürlich auch auf etlichen Abschätzungen z.B. über die erforderliche Spulengüte u.ä. beruht.

Abb. M_{11}


Teilstriche auf Ablesegerät
Bereich I
B II
B III
B IV
gilt für B I
gilt für B II
gilt für B III
gilt für Bereich IV
Magnetstrom
mA
20
30
40
50
60
70
80
90
100

TEIL II

I. Justierung

A. Möglichkeit zur Korrektur des Streufeldeinflusses

Ein scharf begrenztes, homogenes Magnetfeld, wie es in den ersten ionenoptischen Arbeiten (Lit. 40) angenommen wird, hat nicht dieselben Abbildungs- und Ablenkeigenschaften wie ein wirkliches Magnetfeld, das sich aus einem homogenen Feld und einem Streufeld zusammensetzt.
Es erscheint deshalb notwendig, in einer erweiterten Theorie den Einfluss des Streufeldes zu berücksichtigen, um ein Massenspektrometer scharf einstellen zu können.
Es sind verschiedentlich Versuche gemacht worden, eine solche Rechnung auszuführen (Lit. 41). Besonders in neuerer Zeit sind drei Arbeiten veröffentlicht worden, die speziell auf das Spektrometerproblem zugeschnitten sind.
Wir wollen diese drei Arbeiten auf unser Spektrometer anwenden und mit unseren experimentellen Ergebnissen vergleichen. Dabei seien die Arbeiten in der Reihenfolge gebracht, wie sie uns ihrem praktischen Wert nach wichtig erscheinen.
Unter experimentellen Ergebnissen verstehen wir das systematische Aufsuchen der grössten Verengung des Ionenstrahls durch Spalt- und Magnetverschiebung.

Die Arbeiten unterscheiden sich prinzipiell in der besonderen Wahl eines Ersatzfeldes .

1. Die Korrektur des Streufeldeinflusses nach R. F. K. HERZOG (Lit. 42).

HERZOG denkt sich das Streufeld des Magneten ersetzt durch ein scharf begrenztes Ersatzfeld . Die Ionen beschreiben in diesem Ersatzfeld ganz bestimmte (virtuelle) Ersatzbahnen , die berechnet werden.
Die Grösse des Ersatzfeldes wird aus folgenden Forderungen bestimmt:

(a) Wirkliche Flugbahn und Ersatzbahn sollen im homogenen Teil des Feldes übereinstimmen.

(b) Nach Austritt aus der Wirkungssphäre der Felder sollen beide Bahnen gleiche Richtung haben.

Daraus ergibt sich insbesondere der Abstand η, den der Rand des Ersatzfeldes vom wirklichen Polschuhrand hat.
Die besondere Wahl des Ersatzfeldes bringt es mit sich, dass die wirkliche Bahn und die Ersatzbahn nach Austritt aus dem Feld gegeneinander parallelverschoben sind. Die Grösse dieser Parallelverschiebung wird berechnet und durch eine Zahl S charakterisiert.

Da die Ersatzbahn mit Hilfe der Zahl η und der bekannten Formeln für scharf begrenztes Feld konstruiert werden kann, kann man mit Hilfe der Zahl S auch die wirkliche Flugbahn konstruieren.
Daraus ergibt sich die Lage des Bildes des Objektspaltes unter Berücksichtigung des Streufeldes bei beliebiger Lage des Objektspaltes. Eine Berechnung des Öffnungsfehlers wird nicht durchgeführt. Doch das liegt in der Natur der Fragestellung begründet.

2. Die Korrektur des Streufeldeinflusses nach L. A. KÖNIG u. H. HINTENBERGER (Lit. 43).

Diese Arbeiten haben erheblichen theoretischen Wert. Es wird nämlich zunächst gezeigt, dass die bekannte Linsengleichung, die für homogene Felder gilt, in ähnlicher Form auch für wirkliche Felder aufgestellt werden kann. Aus dieser Gleichung folgen dann exakte (sehr komplizierte) Ausdrücke für die Lateralvergrösserung, die Dispersion und den Öffnungsfehler in der Symmetrieebene für wirkliche Felder und beliebigen Streufeldverlauf.
Aus diesen Rechnungen ergibt sich die schon lange bekannte Tatsache, dass man das Streufeld in erster Näherung durch ein homogenes Ersatzfeld ersetzen kann, das zur gleichen Ablenkung wie ein wirkliches Feld führt. Man kann ausserdem ausrechnen, wie sich die Dispersion und der Öffnungsfehler im Vergleich zum idealen Feld ändern.

3. Die Korrektur des Streufeldeinflusses nach W. PLOCH u. W. WALCHER (Lit. 44)

Diese Autoren gehen von ganz anderen Voraussetzungen aus. Sie benutzen zunächst kein Ersatzfeld und stellen lediglich fest, dass ein Ionenstrahl durch das Streufeld eine zusätzliche Ablenkung $\delta\varphi$ erfährt. Dieses $\delta\varphi$ wird mit Hilfe des experimentiell bestimmten Streufeldverlaufs berechnet. Ausserdem führt das Streufeld zu einer Verlagerung δg des Brennpunktes: Das Abbildungssystem wird kurzbrennweitiger.
Die Brennweitenverkleinerung kommt davon, dass die Linien gleicher Feldstärke (vgl. Abb. J_7) im gewissen Abstand vom Polschuh keine randparallelen Geraden mehr sind.
Die ganze Rechnung basiert auf sinnvollen Näherungen und Vernachlässigungen. Ferner wird eine sehr brauchbare Abschätzung der Abbildungsfehler gegeben. Dabei benutzen die Autoren einen sog. Effektivpolrand.

B. Die Ausmessung des Streufeldes

Für die Anwendung der oben beschriebenen Abbildungstheorien ist die Kenntnis des Verlaufs des Streufeldes notwendig.

Dabei ist es nicht sinnvoll, das Streufeld allzugenau zu kennen, da die letzten Korrekturen doch empirisch vorgenommen werden müssen.

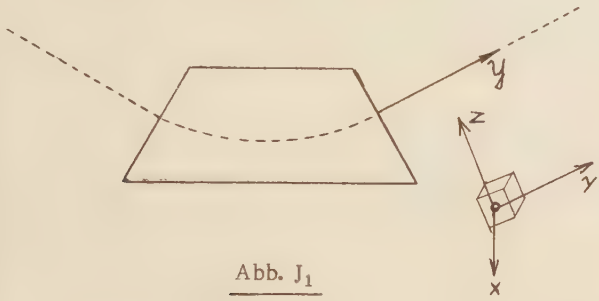


Abb. J_1

Abb. J_1 zeigt die Kontur unserer Polschuhe und die Achse y, längs der wir das Streufeld vermessen haben. Die Richtung der Achse entspricht der mittleren Richtung des austretenden Ionenstrahls. Es wurde diejenige Komponente B_x des Feldes gemessen, die senkrecht auf der Mittelebene des Strahlengangs steht. Um eventuelle systematische Fehler zu vermeiden, haben wir zur Messung vier verschiedene Methoden verwendet:

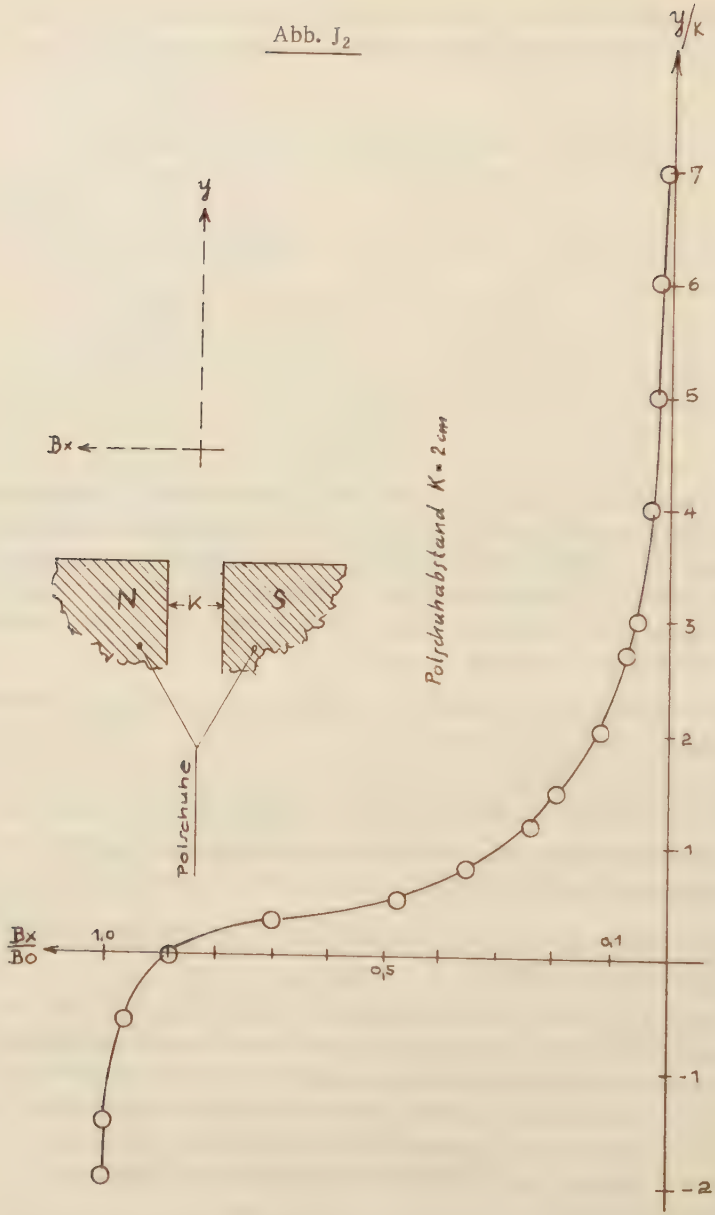
(1) Das in Abschnitt III Seite 52 beschriebene Feldmessgerät gestattet es, das Streufeld bequem zu messen.
Abb. J_2 zeigt das Ergebnis.
Zu demselben Ergebnis führten folgende andere Methoden:

(2) Eine Spule wurde sehr schnell aus dem Feld gezogen und der in ihr erzeugte Stromstoss ballistisch gemessen.

(3) Eine Spule wurde im Feld sehr schnell um 180° gedreht. Der Stromstoss wurde ballistisch gemessen.

(4) Durch einen Motor wurde eine Spule in schnelle Rotation versetzt. Die in ihr erzeugte Wechselspannung wurde durch einen Kommutator gleichgerichtet und mit einem Röhrenvoltmeter gemessen.
Abb. J_4 zeigt die Kurve, die wir für die Anwendung auf die Theorie benutzen. Sie ist das Ergebnis einer Mittelwertbildung aus den 4 Methoden.
Die in der Theorie benutzten Bezeichnungen sind eingeschrieben (vgl. auch Abb. J_3).

Abb. J_2


y/K
7
6
5
4
3
2
1
-1
-2
Bx/Bo
1,0
0,5
0,1
Polschuhabstand K = 2cm
y
Bx
N
K
S
Polschuhe

C. Justierung und Vergleich mit neueren ionenoptischen Theorien

Wir wollen zuerst ausrechnen, wo nach der HERZOGschen Streufeldtheorie die Gegenstands- und Bildorte liegen müssen und wollen dann durch systematische Variation von Gegenstands- und Bildweite, sowie der Magnetstellung, die Scharfeinstellung ermitteln. Dann soll das experimentelle mit dem theoretischen Ergebnis verglichen werden.

(1) Es sei hier darauf verzichtet, die ganze HERZOGsche Theorie zu entwickeln. Wir verweisen dazu auf die Originalarbeit (Lit. 42). Es werden hier nur die Rechenoperationen erwähnt, die zur numerischen Auswertung der gemessenen Streufeld-Kurven gebraucht werden.

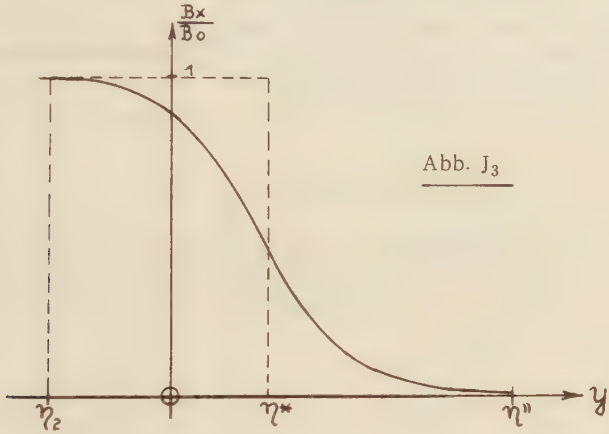


Abb. J_3

Die Grenze η^* des Ersatzfeldes (Abb. J_3) errechnet sich nach HERZOG aus der Gleichheit der Fläche unter Streufeldkurve und der Fläche des gestrichelten Rechtecks:

$$\eta^* - \eta_2 = \int_{\eta_2}^{\eta''} \frac{Bx}{Bo}\, d\eta \qquad (1)$$

Dabei ist η_2 die Grenze des homogenen Feldteiles und η'' die Grenze des Streufeldes. η_2 und η'' werden als Vielfache des Polschuhabstandes K (= 2 cm) ausgedrückt. Durch graphische Integration der Kurve Abb. 4 erhält man

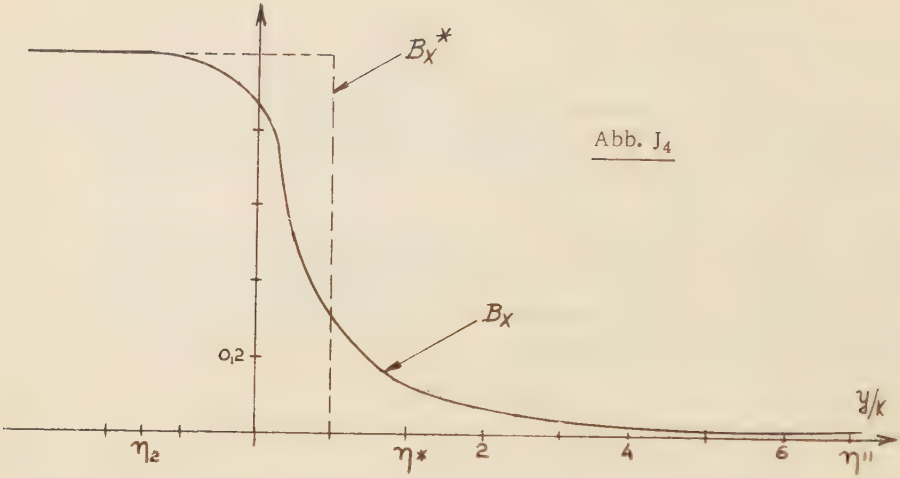

B_x^*
B_x
0,2
y/k
η_2
η^*
2
4
6
η''

Abb. J_4

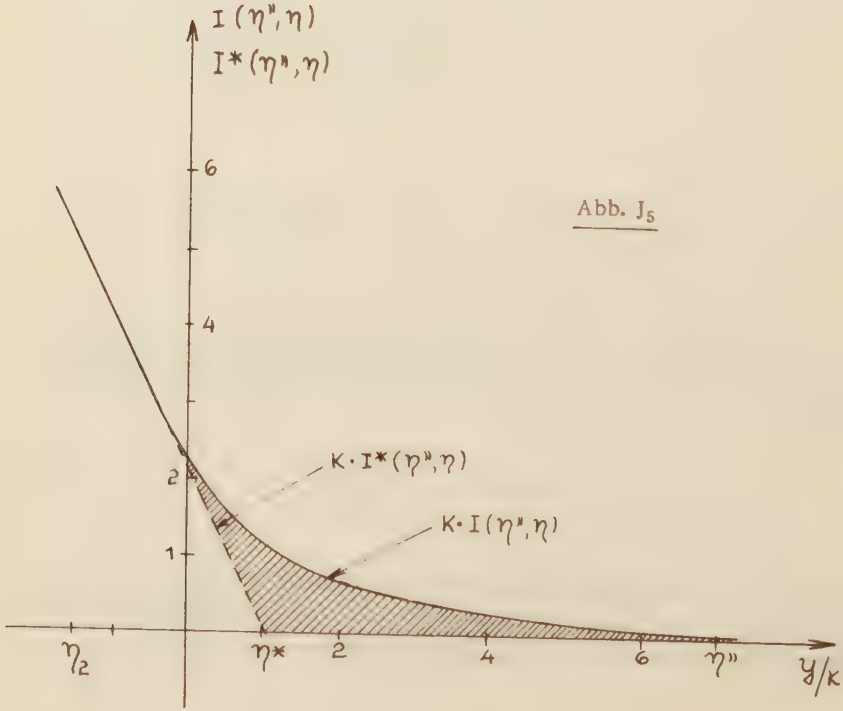

$I(\eta'',\eta)$
$I^*(\eta'',\eta)$
6
4
2
1
$K \cdot I^*(\eta'',\eta)$
$K \cdot I(\eta'',\eta)$
η_2
η^*
2
4
6
η''
y/k

Abb. J_5

$$I(\eta'',\eta_2) = \frac{1}{K}\int_{\eta_2}^{\eta''} \frac{B_x}{B_0}\, d\eta = 2.55 \qquad (2)$$

Wenn man $\eta_2 = -1.5\ K$

und $\eta'' = 7\ K$ wählt,

was durch Abb. J_4 gerechtfertigt erscheint.

Damit ergibt sich mit Gl. (1)

$$\eta^* = 2\ \text{cm} \qquad (3)$$

Zur Berechnung der Parallelverschiebung ist in Abb. J_5 die Funktion $I(\eta'',\eta)$ gezeichnet; das ist die Funktion der Gl. (1) mit veränderlicher unterer Grenze. Sie wird im homogenen Feldteil ($|\eta| > 1.5\ K$) zur Geraden. Verlängert man diese Gerade bis zur Abszisse, so ist der Abszissenabschnitt gerade η^*. Die Gleichung dieser Geraden ist

$$I^*(\eta'',\eta) = \frac{1}{K}(\eta^* - \eta) \qquad (4)$$

Die Grösse S'', aus der die Parallelverschiebung berechnet wird, ist das in Abb. J_5 schraffierte Flächenstück zwischen den beiden Kurven $I(\eta'',\eta)$ und $I^*(\eta'',\eta)$, dividiert durch den Polschuhabstand:

$$S'' = \frac{1}{K}\int_{\eta_2}^{\eta''} I(\eta'',\eta)\,d\eta - \frac{1}{K}\int_{\eta_2}^{\eta''} I^*(\eta'',\eta)\,d\eta$$

Durch graphische Integration ergibt sich:

$$S = 3.3$$

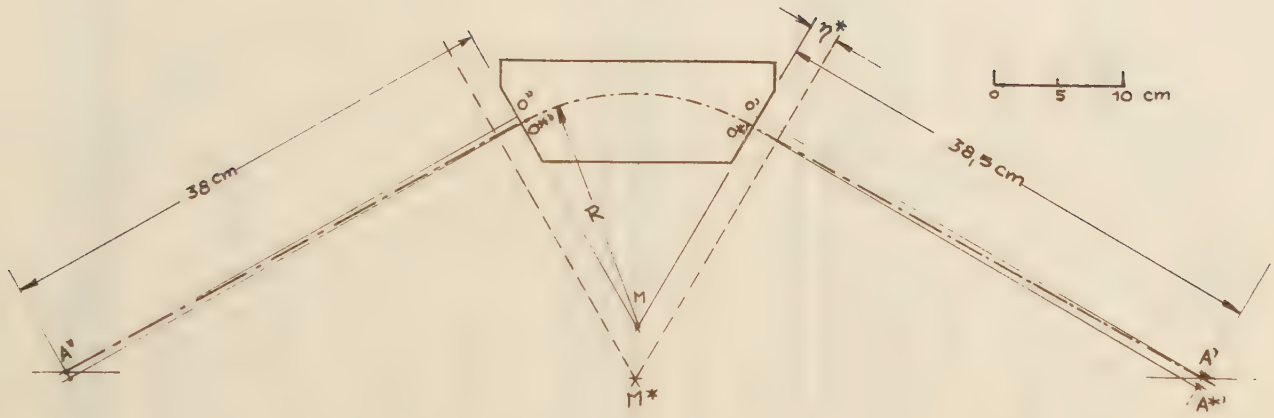
Daraus ergibt sich die Parallelverschiebung zu

$$\Delta b = \frac{K^2}{R}\cdot S'' = 0.66\ \text{cm}$$

(R = mittlerer Bahnradius im Ersatzfeld).

Jetzt kann man nach HERZOG die Lage von Bild- und Gegenstandsort konstruieren. Das ist in Abb. J_6 ausgeführt.

Abb. J_6



Diese Zeichnung ist das Ergebnis einer Anzahl ähnlicher Zeichnungen, bei denen der symmetrische Fall ausprobiert wurde. Die Originalzeichnungen sind im Massstab 1:1.

Gegeben ist

der Eintrittsschlitz A ($\overline{A'O'}$ = 38.5 cm)

die Kontur der Polschuhe (MO', MO'')

die mittlere Richtung des eintretenden Strahlenbündels (A', O')

der Bahnradius im homogenen Teil des Feldes ..... R

die beiden Zahlen η^* und S''.

Man zeichnet zuerst die Grenze des Ersatzfeldes ein ($M^{*'}$, $O^{*'}$) (M^*, O^*). Dann verschiebt man den Achsenstrahl parallel um Δb. Das ergibt die Achse ($A^{*'}$, $O^{*'}$). Jetzt kann man die Kreisbahn ($O^{*'}$, $O^{*''}$) zeichnen und die Achse ($O^{*''}$, $A^{*''}$).
Diese Achse wird wieder um Δb nach aussen verschoben.
Auf der so entstehenden Achse ($A''O''$) liegt der Bildort A'' von A'. Für unseren speziellen Fall senkrechten Eintritts ist der Punkt A'' der Schnittpunkt der Achse ($A''O''$) mit der Verlängerung der Geraden $A'M^*$. Die wirkliche Flugbahn ist gestrichelt angedeutet. Man erkennt den stetigen Übergang von der Kreisbahn zur Geraden beim Austritt aus dem Feld.
Als wesentliches Ergebnis liest man aus Abb. J_6 ab:

$$O''A'' = 38.0 \text{ [cm]} \equiv \text{Bildweite.}$$

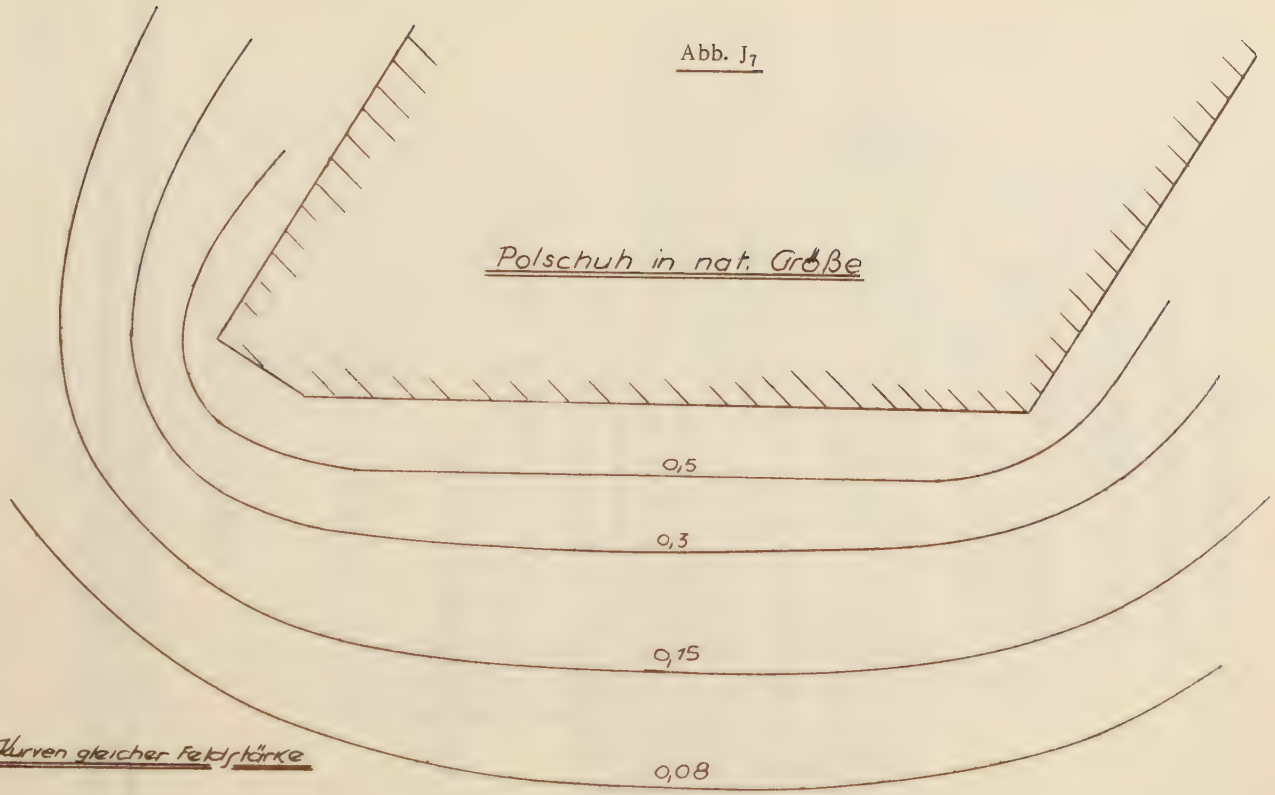
In der Nähe der Symmetrieebene gilt:

$$\left.\begin{aligned} B_x &= (B_x)_{x=o} + \frac{x^2}{2}\left(\frac{\partial^2 B_x}{\partial x^2}\right)_{x=o} \\ &= (B_x)_{x=o} - \frac{x^2}{2}\left(\frac{\partial^2 B_x}{\partial x^2}\right)_{x=o} \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

Dadurch wird die Parallelverschiebung, die durch das Ersatzfeld verursacht wird, für Strahlen über oder unter der Symmetrieebene kleiner um

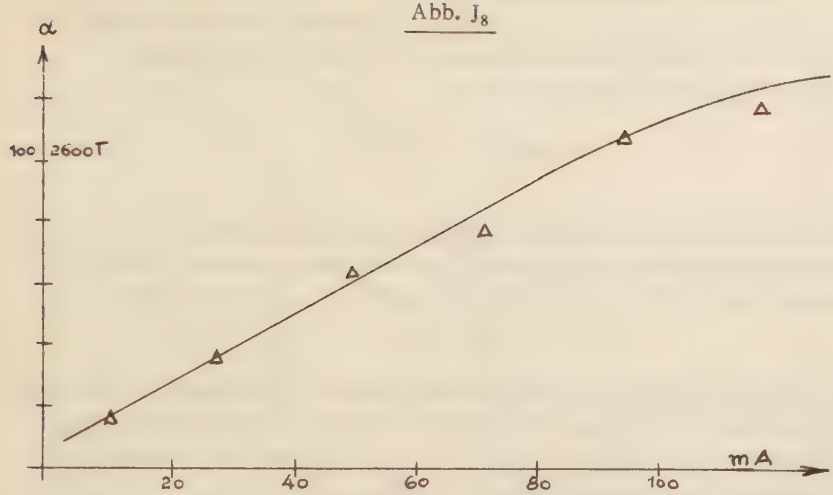
$$\delta b = -\frac{x^2}{R} \qquad (10)$$

Abb. J_7



Kurven gleicher Feldstärke

Abb. J_8



Proportionalität zwischen Spulenstrom und Magnetfeld.

Ausschlag am ballist. Galvanometer

In unserem Falle: ($x = 0.5$ cm, $R = 20$ cm)

$$\delta b = -0.01 \text{ [cm]} \tag{10a}$$

Der Bildfehler durch Energieunschärfe und der Öffnungsfehler sind aber wesentlich grösser (Lit. 75), so dass (10a) zunächst unberücksichtigt sein soll.

(2) Nach exakter Justierung des Trennrohres und der Ionenquelle wurde die Objektspaltweite zu 38.5 cm gewählt. Der Spalt selbst hatte eine Breite von 0.25 mm.
Der Magnet konnte (Abb. A_1) um den Punkt D in der angegebenen Richtung um + 2 cm verschoben werden.
Die Auffängerspaltweite wurde zwischen 40 cm und 37 cm in Schritten von 0.5 cm variiert. Die Auffängerspaltbreite war 0.5 mm.

Gemessen wurde die 1%-Wert-Breite (Lit. 45) von $^{40}Ar^{+}$.
Zur Messung der Bildbreite aus den Magnetstromänderungen ist im Magnetfeldmessgerät ein Feinmesswerk eingebaut, das noch eine Feldänderung von 0.01 Gauss abzulesen gestattet (vgl. Abb. M_{10} rechts unten).

Um die so erhaltenen Magnetstromdifferenzen, die der gemessenen Bildbreite proportional sind, in Millimeter umzurechnen, wurde der zur Verschiebung von ^{36}Ar bis ^{40}Ar benötigte Strom mit demselben Instrument gemessen. Dann ergibt sich aus der Dispersionsformel

$$D = 2R\frac{\Delta H}{H} = 2R \cdot \frac{\Delta i}{i}$$

die einer bestimmten Stromänderung äquivalente Bildverschiebung.
Die gemessene Bildbreite b hängt mit der tatsächlichen Bildbreite d und der Austrittsspaltweite s_2 über folgende Formel zusammen (vgl. Seite 18):

$$b = d + s_2$$

Abb. J_{10} gibt die Messergebnisse der Justierung wieder. Als Abszisse ist abgetragen die Magnetstellung relativ zum theoretischen Nullpunkt. Als Ordinate ist angegeben die tatsächliche Bildbreite $d = b - s_2$ als Vielfaches der Eintrittsspaltbreite s_1. Ideale Fokusierung ist offenbar gegeben durch $s_1 = s_2$.
Da das Elektronenführungsmagnetfeld in der Ionenquelle einen Einfluss auf die Bildbreite (4) ausübt, wurde es möglichst stark gewählt und für alle Versuche konstant gehalten, wie übrigens alle anderen Parameter in der Ionenquelle auch.
Wie man aus Abb. J_{10} erkennt, ist das mit unserem Gerät erreichbare Minimum der Bildbreite

$$d = 1.4 \cdot s_1$$

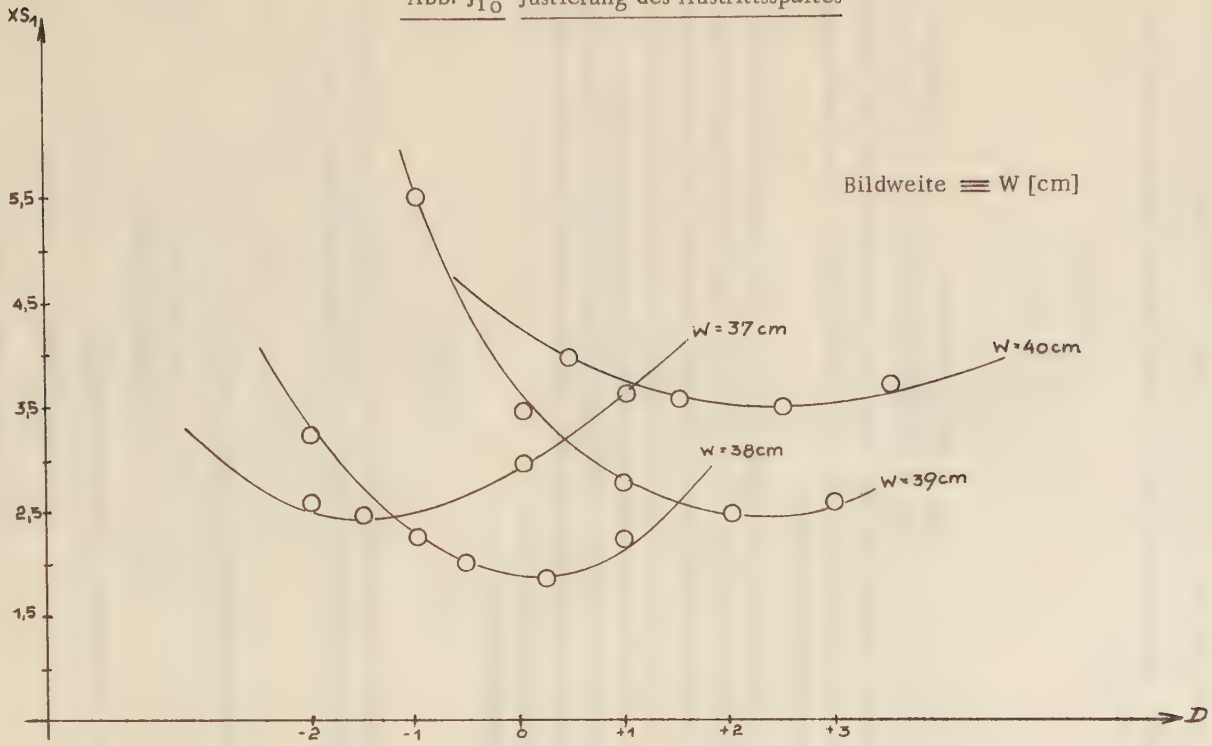
und mit

$$s_1 = 0.25 \text{ mm}$$

$$d = 0.35 \text{ mm}$$

Der tatsächliche Fokusierungsort unter Berücksichtigung des Streufeldes wird durch die HERZOGsche Theorie sehr gut wiedergegeben: Der Magnet steht nur etwa 0.3 cm von der theoretisch geforderten Stellung entfernt.
Die immer noch vorhandene Bildverbreiterung (Quervergrösserung K = -1.4) kommt in der Hauptsache von Inhomogenitäten des Magnetfeldes.

Abb. J_{10} Justierung des Austrittsspaltes



II. Testmessungen

A) Auflösung und Messgenauigkeit am Beispiel der Edelgase.

Für das Auflösungsvermögen $\frac{M}{\Delta M}$ eines Massenspektrometers wird zuweilen angegeben (1):

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{R}{s_1 + s_2} \qquad (1)$$

R = Ablenkradius
s_1 = Eintrittsspaltbreite
s_2 = Austrittsspaltbreite

Diese Formel hat aber nur einen ideellen Wert in dem Sinn, dass sie als Ziel der Entwicklung gelten kann (Lit. 8). Ausserdem gibt sie eine Abschätzung über die Abmessungen des Gerätes.

Im Gegensatz dazu gibt KERWIN (Lit. 46) eine exakte Formel wieder, die alle Bildfehler berücksichtigt und auch die Neigung der Bildkurve einführt. Eine solche genaue Berechnung hat aber auch nur den einen Sinn, darauf hinzuweisen, worauf man bei einer Präzissionsmessung zu achten hat; denn die einzelnen Faktoren der KERWINschen Gleichung sind meist nicht einzeln bekannt.
Das tatsächlich erreichbare Auflösungsvermögen ist deshalb am besten experimentell zu bestimmen. Die Bestimmung fällt nicht schwer, wenn man die Bildbreite in Millimetern messen kann.
Die Massendispersion D ist

$$D = R \frac{\Delta M}{M} \qquad (2)$$

Zwei Massen sind dann aufgelöst, wenn die Dispersion grösser oder gleich der Summe aus tatsächlicher Bildbreite d und Austrittsspaltbreite s_2 ist:

$$D = R \frac{\Delta M}{M} \geq s_2 + d = b \qquad (3)$$

Als Auflösungsvermögen folgt daraus einfach:

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{R}{b} = \frac{\text{Ablenkradius}}{\text{gemessene Bildbreite}} \qquad (4)$$

Je nach der Definition der Bildbreite als z.B.

1% - Wert - Breite

¼ - Wert - Breite o.ä.

ergibt sich auch das entsprechende Auflösungsvermögen (Lit. 45).
Für unser Gerät ist mit den oben angegebenen Abmessungen

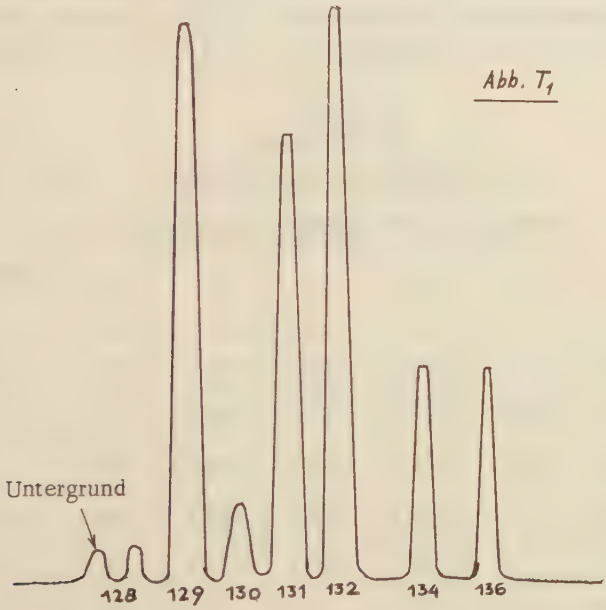
$$A_{1\,\%} = \frac{M}{\Delta M} = \frac{R}{1.4\, s_1 + s_2} = \frac{210}{0.35 + 0.50} \approx 250 \qquad (5)$$

während das ideale Auflösungsvermögen

$$A_i = \frac{R}{s_1 + s_2} = \frac{210}{0.25 + 0.50} = 280 \qquad (5a)$$

wäre.

Um das Auflösungsvermögen zu prüfen, wurde eine Probe mit Xenon untersucht. Abb. T_1 gibt das gemessene Spektrum wieder. Sie wurde von einem Schreiberblatt kopiert.



Spaltweiten: 0.25/0.5 mm

$I_{ion\ max}$: $2 \cdot 10^{-12}$ A

Die einzelnen Isotope sind vollständig getrennt. Die peaks haben ausserdem noch ebene Maximas, die daher kommen, weil $s_2 > 1.4 \cdot s_1$ ist.
Bringt man das ebene Maximum zum Verschwinden und macht jeweils die Austrittsspaltbreite gleich der Bildbreite, so gilt für das Auflösungsvermögen unseres Gerätes:

$$A_{grenz} = \frac{75\ [mm]}{s_1\ [mm]} \qquad (6)$$

Zur Prüfung der Messgenauigkeit wurden verschiedene Edelgase auf ihre Isotopenhäufigkeiten untersucht.
Tabelle T_2 gibt ein typisches Messbeispiel für Krypton wieder. Die relativen Häufigkeiten sind dazugeschrieben. Für zweimal zwei Isotope wurde das Isotopenverhältnis ausgerechnet. Tabelle T_2 gibt auch die Ergebnisse mit den Fehlern, die nach der Gauss'schen Methode errechnet wurden.
Ebenfalls in Tabelle T_2 sind die Isotopenverhältnisse von Argon, und Stickstoff, wie wir sie gemessen haben, eingeschrieben. Aus den angegebenen Fehlern erkennt man die Grenzen der Messgenauigkeit bei der Messung relativer Isotopenverhältnisse.

Tabelle T_{2a}

Isotopenhäufigkeit von Krypton

Angegeben ist der Ausschlag in Teilstrichen

No. m/e	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	Häufigkeit in %
86	283.5	277.5	266.5	262.0	258.2	255.5	17.50
84	910.0	898.0	883.0	867.0	846.0	840.0	57.40
83	183.1	183.1	172.0	166.5	166.5	165.2	11.25
82	183.1	183.1	172.0	166.5	166.5	165.2	11.25
80	38.0	38.0	35.0	35.0	34.0	33.8	2.34
78	5.0	5.0	5.2	4.5	4.0	4.0	0.315

$$\frac{^{84}Kr}{^{86}Kr} = 3.215 \pm 0.016\ (= \pm 0.5\ \%)\ ;$$

$$\frac{^{86}Kr}{^{83}Kr} = 1.549 \pm 0.002\ (= \pm 0.13\ \%)$$

Tabelle T_2b

Isotopenhäufigkeit von Argon

Es ist das Verhältnis $V_A = {}^{36}A/{}^{40}A$ aufgeschrieben -

No.	V_A
1	0.003390
2	0.003387
3	3385
4	3392
5	3387
6	3391
7	3402
8	3372
9	3365
10	3385

0.003385

Der mittlere Fehler der Einzelmessung $\delta = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n-1}}$ beträgt:

$$V_A = 0.003385 \pm 0.000008 \quad (= \pm 0.25\%)$$

Tabelle T_{2c}

Isotopenhäufigkeit von Stickstoff

Es ist das Verhältnis $V_N = {}^{14}N.{}^{15}N/{}^{14}N.{}^{14}N$ aufgeschrieben. V_N ist das Verhältnis der Ionenströme.

No.	V_N
1	0.007301
2	7286
3	7288
4	7281
5	7286
6	7271
7	7280
8	7273
9	7285
10	7271
11	7268
12	7270
13	7267
14	7283
15	7288
16	7296
17	7282
18	7286
19	7289
20	7281
	0.007282

Nun gilt für die Beziehung zwischen V_N und dem Atomverhältnis ${}^{15}N/{}^{14}N$:

$$V_N = 2\,\frac{{}^{15}N}{{}^{14}N}$$

Es wird also

$$\frac{{}^{15}N}{{}^{14}N} = 0.003641 \pm 0.000005 \; (= \pm\, 0.14\,\%)$$

B. Reproduzierbarkeit und Messgenauigkeit am Beispiel organischer Eichspektren

Die kommerzielle Entwicklung (Lit. 47) von Massenspektrometern begann zu dem Zeitpunkt, als man erfolgreich Analysen komplizierter organischer Mischungen vornehmen konnte (Lit. 48). Bis heute ist die organische Analyse das Hauptanwendungsgebiet der Massenspektroskopie in der Praxis geblieben (von der vielfachen Anwendung bei der Produktion von Atomwaffen wollen wir absehen), und es wurde viel experimenteller Aufwand getrieben, um die Messgenauigkeit zu steigern. Der Stand der technischen Entwicklung ist wohl heute soweit fortgeschritten, dass eine Analysengenauigkeit von 0.5% +) in den meisten Fällen garantiert werden kann. Diese Zahl scheint eine prinzipielle Grenze darzustellen, die mit der Eigenart der Ionisierung durch Elektronenstoss zusammenhängt.

Von der einschlägigen Industrie und von der PTB wurden in neuester Zeit (Lit. 49) Experimente vorgeschlagen, um dieser eigenartigen Erscheinung, die schon über ein Jahrzehnt die weitere Entwicklung hemmt, endlich auf den Grund zu kommen. Zur Zeit sind die Experimente noch nicht abgeschlossen. Von einer durch das Experiment gestützten theoretischen Vorstellung über die tatsächlichen Vorgänge in der Ionenquelle kann keine Rede sein.
Drei Dinge sind sicher. Zur Erzielung einer grossen Analysengenauigkeit ist nötig:

(1) Die Temperaturstabilisierung der Ionenquelle

(2) Der Einbau einer pusher -Elektrode in den Ionisationsraum

(3) Gesondertes, wirksames Auspumpen des Ionenquellenraumes, speziell der Umgebung der Elektronenkanone.

Da in unserem Gerät vorerst keine der eben genannten Bedingungen erfüllt ist, war von vorneherein keine allzugrosse Messgenauigkeit zu erwarten.

Fast jede organische Substanz ergibt im Massenspektrometer ein charakteristisches Spektrum, das Eichspektrum.
Die Intensitätsverteilung der einzelnen Linien ist für jeden Gerätetyp eine etwas andere und muss zuerst bestimmt werden.
Innerhalb einer gewissen Zeitspanne kann nun dieses Eichspektrum auch für das gleiche Gerät zeitlichen Schwankungen unterworfen sein, oder es kann von anderen, ebenfalls im Spektrometer vorhandenen Substanzen beeinflusst werden. Es ist allgemeiner Brauch unter den Massenspektroskopikern, die zeitliche Konstanz der Eichspektren als ein Mass für die Analysengenauigkeit anzusehen. Das ist zumindest dann richtig, wenn man nicht bei jeder Analyse ein Eichspektrum aufnimmt.

+) Angabe in Mol-%

Wir haben bei unserem Gerät die Schwankungen des Eichspektrums von Äthylen C_2H_4 verfolgt.
Die Ionisationsbedingungen waren:

Ionisierungsspannung	75 V
Elektronenstrom	4 µA

In Tabelle T_3 sind zweimal vier Werte eingeschrieben mit den Abweichungen vom Mittelwert.
Die Werte in Tabelle T_{3a} unterscheiden sich von den Werten in Tabelle T_{3b} um einige Prozent. Diese Schwankung ist darin begründet, dass die Werte in Tabelle T_{3b} mit einer etwas veränderten Ionenquelle gewonnen wurden: Zur besseren Ausnutzung der Emission der Kathode wurde eine Art Wehneltzylinder angebracht. Obwohl mit dem gleichen Elektronenstrom gearbeitet wurde, hat sich das Eichspektrum geändert. Wir wollen dafür zwei vermutliche Gründe anführen:

(1) Die Energieverteilung der Elektronen hat sich geändert.

(2) Durch bessere Ausnutzung der Gesamtemission der Kathode konnte die Kathodentemperatur erniedrigt werden. Dadurch erniedrigte sich auch die mittlere Temperatur des Ionisationsraumes.

Auf Grund dieser Eichspektren kann mit einer Analysengenauigkeit von ± 2% gerechnet werden.

Tabelle T_3

Eichspektren von C_2H_4

a)

Datum / m/e	24.5.57		27.5.57		29.5.57		25.6.57		Mittelwert
	%	Δ %	%	Δ %	%	Δ %	%	Δ %	%
28	100	-	100	-	100	-	100	-	100
27	58.9	0.2	58.6	0.1	59.3	0.6	58.1	0.5	58.7
26	53.4	0.5	53.4	0.5	53.1	0.2	51.5	1.4	52.9

b)

Datum / m/e	28.6.57		1.7.57		2.7.57		16.7.57		Mittelwert
	%	Δ %	%	Δ %	%	Δ %	%	Δ %	%
28	100	-	100	-	100	-	100	-	100
27	62.5	0.5	61.4	0.6	62.0	0.0	62.0	0.0	62.0
26	57.5	0.2	57.0	0.3	57.4	0.1	57.4	0.1	57.3

C) Nachweisempfindlichkeit am Beispiel einfacher Alkaliverbindungen

Bei Versuchen mit einer auf Seite 82 zu beschreibenden Ionenquelle konnte die Nachweisempfindlichkeit für Alkalien abgeschätzt werden.

(1) Eine Substanzeinwaage von 0.1 mg NaCl ergibt eine Emissionsdauer der Na^+-Ionen von ca 50 Stunden bei einem Ionenstrom von 10^{-12} A. 10^{-8}g NaCl würden also in 10 sec emittiert werden.
Das zeitliche Integral des Ionenstroms während der gesamten Emissionsdauer ist ein Mass für die Menge der eingewogenen Substanz. Da ein Ionenstrom von 10^{-14}A noch nachgewiesen werden kann, ist für Na die Nachweisgrenze etwa durch 10^{-10}g gegeben.

(2) Für Kalium ist das Gerät empfindlicher:
In einer NaCl-Probe war nach Angabe des Herstellers als Verunreinigung 0.01% Kalium enthalten. Diese Kaliumverunreinigung erzeugte während der gesamten Emissionsdauer einen Ionenstrom von 10^{-10} A. Ein noch nachzuweisender Strom von 10^{-14}A würde also einer Verunreinigung von 10^{-6}% entsprechen. Bei einer NaCl-Menge von 0.1 mg sind das 10^{-12}g K.

(3) Für Caesium gibt HINTENBERGER (Lit. 50) eine noch grössere Empfindlichkeit an:
Es ist leicht möglich, 10^{-14}g sicher nachzuweisen.

III. Die Isotopenhäufigkeit von Lithium

In einer Trennanlage für Isotopen an unserem Institut werden Trennversuche mit Lithiumisotopen gemacht. Die entnommenen Proben enthalten Lithium in Form von Lithium-Chlorid.
Gemessen werden soll das Verhältnis $^7Li:^6Li$ der Proben im Vergleich zu einer Ausgangssubstanz, mit einer Genauigkeit von einigen Promille.
Abgesehen von der Ionenquelle wäre diese Genauigkeit am einfachsten mit einem Doppelauffängersystem zu erreichen. Die Massendispersion D unseres Gerätes für Lithium ist nun

$$D = R \frac{\Delta M}{M} = 210 \cdot \frac{1}{7} = 30 \text{ mm} \qquad (1)$$

Unser Trennrohr hat aber am Ort des Auffängers nur eine lichte Weite von 29 mm; es ist also unmöglich, die Ionenströme von ^6Li und ^7Li gleichzeitig zu messen.
Aus diesem Grund müssen die Ionenströme nacheinander auf einen Einzelauffänger gelenkt werden.

In der Zeit, die zwischen der Messung der beiden Ionenströme vergeht, sollte sich aber die Ionenemission der Ionenquelle nicht wesentlich ändern, weil sonst eine genaue Verhältnismessung unmöglich wird. Das Problem der Messgenauigkeit reduziert sich also im wesentlichen auf die Frage nach einer geeigneten Ionenquelle.
Ausser der Konstanz der Ionenemission innerhalb einer relativ kurzen Zeit hat aber die gesuchte Ionenquelle noch einige andere Forderungen zu erfüllen:

(1) Sie soll energiehomogene Ionen liefern.

(2) Der Dampfdruck in der Ionenquelle darf $2 \cdot 10^{-6}$ Torr nicht überschreiten, weil sonst unerwünschte Linienverbreiterung eintritt, die die Messgenauigkeit beeinträchtigt. Ausserdem würde die Ionenquelle zu schnell verschmutzen.

(3) Bei zwei nacheinander gemessenen Proben darf die vorher gemessene die zweite nicht stören; d.h., der memory-Effekt soll vernachlässigbar klein sein.

Das wohl grösste Problem bei derartigen Messungen ist die Massendiskriminierung, d.h. die Frage, ob die Ionenquelle die betrachteten Isotopen über lange Zeit immer in demselben Verhältnis emittiert.
Es ist nach unserer Kenntnis bis heute noch niemandem gelunden, die Massendiskriminierung bei Lithium soweit zu unterdrücken, dass eindeutige Aussagen gemacht werden könnten.
Im folgenden wird dieses Problem noch eingehend erörtert werden.

Für die Art der Ionisierung bieten sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten an:

(1) Man verdampft die Substanz aus einem Öfchen, lässt aus einer kleinen Öffnung einen Molekülstrahl austreten und ionisiert durch Elektronenstoss.
Mit den üblichen Ionenquellenanordnungen nach NIER (Lit. 2b, 3), erhält man aber sehr geringe Ionenausbeuten, wenn man die Verschmutzung der Quelle in erträglichen Grenzen halten will. Darüber berichtet S. GARBE (Lit. 61).
In neuerer Zeit sind allerdings Anstrengungen gemacht worden, um den Wirkungsgrad bei dieser Art Ionisierung zu verbessern (Lit. 77, 78, 79). Eine Präzisionsmessung war aber noch nicht möglich, wohl aber ein Spurennachweis. Es gibt jedoch vorerst noch keinen anderen Vorschlag, Ionen von schwer ionisierbaren Substanzen auf andere Weise zu erzeugen.

(2) Ist die zu messende Substanz verhältnismässig leicht ionisierbar (Ionisierungsarbeit < 8eV), so kann man sie zum Zweck der Ionisierung von einer heissen Oberfläche abdampfen lassen (Lit. 51). Ein Teil der Substanz wird an der heissen Oberfläche ionisiert.

Im folgenden wird gezeigt, dass ohne nennenswerte Verschmutzung der Quelle mit dieser Methode beträchtliche Wirkungsgrade erzielt werden können.

A. Ionisation an heissen Oberflächen

a) Seit langer Zeit sind schon Ionenquellen für Alkalien bekannt, die einen sehr gut konstanten Ionenstrom liefern. Es sind die sogenannten Therm-Ionenquellen, die darauf beruhen, dass eine von einer heissen Oberfläche abdampfende Substanz diese Oberfläche teilweise in Form von Ionen verlässt. Für den Ionisierungsgrad ist der Unterschied der Elektronen-Austrittsarbeit W der Oberfläche und der Ionisierungsarbeit I der betreffenden Substanz massgebend. Ionisierungsgrad nennt man dabei das Verhältnis c^+/c^o wobei

c^+ : Konzentration der positiven Teilchen in der Nähe der Oberfläche,

c^o : Konzentration der neutralen Teilchen in der Nähe der Oberfläche ist.

Man denke sich ein Gefäss, das aus Metall (z.B. Wolfram) mit der Elektronen-Austrittsarbeit W besteht und das die Temperatur T hat. Im Gefäss befinde sich ein Gas oder ein Metalldampf mit der Ionisierungsspannung I bei gleicher Temperatur T. Auf die Wände dieses Gefässes trifft dann in der Zeiteinheit eine durch Druck und Temperatur eindeutig gegebene Menge $\overleftarrow{s^{o'}}$ (in Mol/cm^2·sec) dieser Gasatome auf. Im Gleichgewichtsfall treten dann folgende Teilchenströmungen (in Mol/cm^2·sec) auf:
(Wir sehen hier von der Verdampfung [+)] negativer Teilchen ab)

(1) $\xrightarrow{s^{o'}}$ verdampfen als neutrale Atome von der Oberfläche

(2) $\xrightarrow{s^+}$ verdampfen als Ionen von der Oberfläche

(3) $\overleftarrow{s^+}$ treffen als früher erzeugte Ionen auf die Oberfläche.

Für diesen Gleichgewichtsfall gilt für den Ionisierungsgrad (Lit. 51):

$$\frac{c^+}{c^o} = \exp\left(\frac{W'_{eff} - I}{kT}\right) \qquad (2)$$

wobei zu berücksichtigen ist, dass die Austrittsarbeit W durch die Belegungsdichte der Oberfläche mit Fremdatomen stark geändert werden kann. Deshalb schreiben wir W'_{eff}. Für die Teilchenströmungen gilt im thermischen Gleichgewicht in der Nähe der Oberfläche:

$$\frac{\xrightarrow{s^+}}{\xrightarrow{s^{o'}}} = \exp\left(\frac{W'_{eff} - I}{kT}\right) \qquad (3)$$

+) Die im folgenden verwandte Terminologie ist aus dem Handbuch der Experimentalphysik XIII, 2 entnommen.

Wenn man nun den Versuch etwas abändert und als glühende Oberfläche einen Wolframdraht verwendet, der zylindrisch von einer Anode umgeben ist, dann kann man durch Anlegen einer Spannung zwischen Draht und Anode den stationären Fall untersuchen, bei dem alle gebildeten Ionen abgesaugt werden, wo also gilt: $\overleftarrow{s^{+\prime}} = 0$.

Gegenüber dem statischen Fall ist dann zu untersuchen, welchen Einfluss $\overleftarrow{s^{+\prime}}$ auf die anderen Teilchenströmungen $\overrightarrow{s^{+\prime}}$ und $\overrightarrow{s^{o\prime}}$ ausübt, wenn $\overrightarrow{s^{o\prime}}$ fest gegeben ist. Dabei seien jetzt vor allem Alkali-Metalle ins Auge gefasst.

Nach I. A. BECKER (Lit. 52) ist besonders ein indirekter Beitrag zu beachten: Im statischen Fall wird sich jedes auftreffende positive Ion mit Atomen oder Elektronen an der Oberfläche ins Gleichgewicht setzen und auf diese Weise zur Emission von $\overrightarrow{s^{+\prime}}$ und $\overrightarrow{s^{o\prime}}$ beitragen, indem es nämlich die Besetzung der Oberfläche mit Fremdatomen ändert. Mit zunehmender Besetzungsdichte wird aber die Austrittsarbeit meist herabgesetzt.

Im stationären Fall dagegen wird bei ständiger Fortführung der positiven Teilchen ($\overleftarrow{s^{+\prime}} = 0$) und bei gleichen $\overrightarrow{s^{o\prime}}$ ein Zustand sehr viel geringerer Besetzungsdichte vorhanden sein, d.h. die Austrittsarbeit W wird erhöht werden. Die Beziehung zwischen $\overrightarrow{s^{+\prime}}$ und $\overrightarrow{s^{o\prime}}$ ist also eine Angelegenheit des momentanen Oberflächenzustandes. Jeder beliebige Oberflächenzustand kann auch im statischen thermischen Gleichgewicht hergestellt werden, indem man die Dampfdichte entsprechend wählt. Für diesen Fall hatten wir aber Gl. (3), die wir nun auch auf den stationären Betrieb anwenden können:

$$\frac{\overrightarrow{s^{+}}}{\overrightarrow{s^{o}}} = \exp\left(\frac{W_{eff} - I}{kT}\right) \qquad (4)$$

Wobei nun bei den dem neuen Oberflächenzustand entsprechenden Grössen der Strich weggelassen wurde. W_{eff} soll die dem jeweiligen Oberflächenzustand zugehörige Austrittsarbeit sein.

Man kann also zusammenfassen:

(1) Ist die Ionisierungsarbeit des Dampfes kleiner als die Austrittsarbeit der heissen Oberfläche, so wird zunächst fast allen auftreffenden Atomen ein Valenzelektron entrissen. Bei niederen Temperaturen werden die gebildeten positiven Ionen zum Teil durch Bild- und Atomkraftfelder an der Oberfläche festgehalten und erniedrigen die Austrittsarbeit.
Bei genügend hohen Temperaturen verdampfen alle sofort wieder als Ionen.

(2) Ist die Ionisierungsarbeit grösser als die Elektronen-Austrittsarbeit der Oberfläche, so werden von den auftreffenden Atomen die allermeisten die Oberfläche wieder im neutralen Zustand verlassen.

b) Ionenquellen älterer Bauart

Ionenquellen, bei denen das eben beschriebene Prinzip am reinsten verwirklicht ist, werden von MOON u. OLIPHANT (Lit. 53) und von KECK u. LOEB (Lit. 54) beschrieben, werden aber seltsamerweise in späteren Arbeiten nur noch sehr wenig verwendet.
Dagegen finden Ionenquellen Verwendung, die wohl im Aufbau einfacher sind, deren Emissionsmechanismus aber schwerer überschaubar ist und nur noch mehr oder weniger qualitativ beschrieben wird. Die günstigsten Betriebsbedingungen sind dann schwer angebbar, vor allem in Hinblick auf die beim Verdampfen der Substanz auftretende Massendiskriminierung. Erwähnt sei hier die KOCHsche Quelle (Lit. 55), die sehr ergiebig ist, oder für kleinere Substanzmengen eine Konstruktion von BREWER (Lit.56). Auch EWALD (Lit. 57) gibt eine einfache Quelle an.
Eine ganz andere Art von Ionenquellen geben BLEWETT u. JONES (Lit. 58) an. Sie beruhen auf der Tatsache, dass gewisse Alkali Aluminium-Silikate beim Erhitzen Alkali-Ionen aussenden.
Ausser den beiden zuerst angegebenen haben diese Quellen aber alle zwei Nachteile, die sie für uns nicht brauchbar machen.

(1) Die Verdampfung der Substanz und die Erzeugung der Ionen geschieht an derselben heissen Oberfläche. Da bei Bedeckung einer Metalloberfläche mit Fremdatomen die Austrittsarbeit meist abnimmt, braucht man für einen messbaren Ionenstrom eine relativ hohe Temperatur. Dann kann aber nicht vermieden werden, dass auch viel neutrale Substanz abdampft. Dadurch wird aber das Vakuum schlecht. In diesem Falle tritt dann die oben erwähnte Verschmutzung der Quelle ein. Ausserdem wird die Emissionszeit stark verkürzt. Als Beispiel für die relativ schlechte Ionenausbeute sei eine Angabe von HAYDEN (Lit. 59) zitiert:
Bei Verwendung von $Sr(NO_3)_2$ auf einem heissen Wolframbändchen erhält man Sr^+-Ionen, und zwar für je 1250 abdampfende $Sr(NO_3)_2$-Moleküle ein Sr^+-Ion.

(2) Bei den verwendeten hohen Temperaturen liegen die auf das Wolframbändchen gebrachten Substanzen wahrscheinlich in flüssiger Phase vor. Dann gilt der Gleichverteilungssatz der Energie, also gilt speziell für die Verdampfungsgeschwindigkeit:

$$n = \frac{p_s}{\sqrt{2\pi MRT}} \qquad (5)$$

mit M: Molekulargewicht
p_s: Sättigungsdampfdruck,

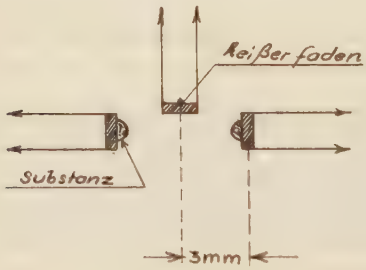
unter der Voraussetzung, dass fast alle verdampften Moleküle abgesaugt werden. Für zwei Isotope der Masse M_1 und M_2 gilt deshalb:

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \qquad (6)$$

Speziell bei leichten Substanzen (in unserem Falle also Lithium) wird deshalb eine merkbare Massendiskriminierung eintreten.

c) Erst INGHRAM (Lit. 60) greift in seiner Konstruktion einer thermischen Ionenquelle wieder auf die alten Arbeiten zurück: Er verwendet zwei Wolframbändchen auf niederer Temperatur, die mit Substanz bedeckt sind, und ein weiteres, sehr heisses, das zur Ionisation verwendet wird (Abb. L_1).

Abb. L_1



Auf diese Weise kann das Vakuum im Massenspektrometer auf niedrigen Werten gehalten werden und auch die Massendiskriminierung für schwere Isotopen ist zum grossen Teil unterbunden, wie S. GARBE (Lit. 61) mitteilt. Erfahrungsgemäss (Lit. 62, 64) schwankt aber die Ionenemission in nahezu exponentieller Weise mit der Temperatur, so dass eine grosse Temperaturstabilität des Ionisierungsfadens gefordert werden muss.

Man nehme nun an, dass die Temperatur des Ionisierungsglühfadens so hoch sei, dass alle Teilchen nach dem Auftreffen wieder abdampfen; ausserdem sei $\overleftarrow{s^+} = 0$ (Ziehspannung angelegt). Dann gilt:

$$\overleftarrow{s^0} = \overrightarrow{s^+} + \overrightarrow{s^0} \qquad (7)$$

Wenn ausserdem $W > I$, so ist wegen (4)

$$\overrightarrow{s^0} < \overrightarrow{s^+} \qquad (8)$$

d.h. es ist:

$$\overrightarrow{s^+} = \overleftarrow{s^0} \quad \left(= \frac{i^+}{F}\right) \qquad (9)$$

wobei i^+ der gemessene Ionenstrom

und F die FARADAYsche Konstante ist.

Gl. (9) sagt aber aus, dass die Ionenemission nur noch von der Zahl der auftretenden Atome, aber nicht mehr von der Temperatur des Ionisierungsglühfadens abhängig ist. Das gilt für Temperaturen, die höher sind als diejenigen, bei der alle Teilchen sofort wieder verdampfen, und für solche Anordnungen, bei denen die Anzahl s^0 der auftreffenden Atome von der Ionisierungsfadentemperatur unabhängig ist. KILLIAN (Lit. 63) hat diese Bedingungen verwirklicht. Gerade die letztere Voraussetzung ist aber bei der Quelle von INGHRAM auch nicht annäherungsweise erfüllt, weil sich Verdampfungsort und Ionisationsort viel zu nahe sind (3 mm Abstand), und weil deshalb bei einer Temperaturerhöhung des Ionisierungsfadens durch Strahlungserwärmung immer auch die Verdampfungsrate erhöht wird.
Wahrscheinlich kann man für manche Substanzen den Ionisierungsfaden gar nicht heiss genug machen, um in das Gebiet der Temperaturunabhängigkeit zu kommen. Das rührt daher, weil die Austrittsarbeit des Wolframfadens durch die auftreffenden neutralen Atome immer noch stark erniedrigt wird.
Man erhält wohl wegen der relativ kleinen Besetzungsdichte des Ionisationsglühfadens eine gute Ionenausbeute, aber daneben auch eine starke Temperaturabhängigkeit der Emission. Es wurden fur diese Quelle auch schon Stabilisierungsschaltungen beschrieben (Lit. 62).
Nach Beobachtungen von S. GARBE (Lit. 61) lassen sich mit dieser Quelle die Isotopenverhältnisse von Rb und Sr reproduzierbar auf 0.5% genau bestimmen, falls die Temperatur konstant gehalten wird.
Bei Li-Isotopen aber findet S. GARBE (Lit. 61) ein mit der Betriebszeit steigendes Verhältnis $^7Li/^6Li$, wie alle Autoren vor ihm auch (vgl. Abb. L_2).

d) Ganz allgemein kann festgestellt werden, dass das genaue Isotopenverhältnis der beiden Isotope ^6Li und ^7Li bis in die neueste Zeit nicht genau bekannt ist. Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte liegen in einem Intervall

$$\text{von } {}^7Li/{}^6Li = 11.20 \quad \text{bis } {}^7Li/{}^6Li = 12.50$$

Neuere Messungen sind:

RIECK	(65)	12.48 ± 0.05	(1955)
BREWER	(66)	11.60 ± 0.06	(1957)
GARBE	(61)	12.27 ± 0.05	(1956)

Wenn M_i die Massen und H_i die Häufigkeiten der k Isotope eines Elementes sind, so gilt für das mittlere Isotopengewicht:

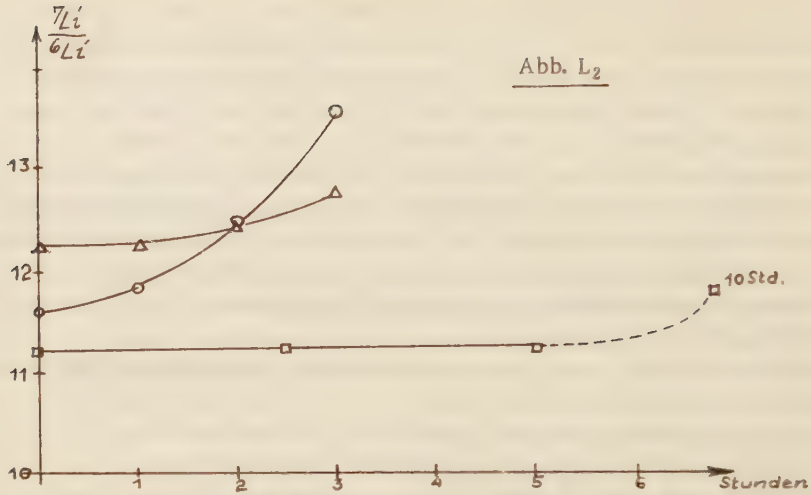


Abb. L_2

○ Ergebnisse von A. K. BREWER (Lit. 66) (1957)
△ Ergebnisse von S. GARBE (Lit. 61) (1956)
□ Unsere Ergebnisse

$$M = \sum_{i=1}^{k} \frac{M_i H_i}{\sum_{j=1}^{k} Hj} \qquad (10)$$

das annähernd gleich dem chemischen Atomgewicht A ist.
Genau gilt (Lit. 67)

$$A = \frac{1}{S} \cdot M \qquad (11)$$

mit s = 1.0002783 ± 0.000 000 5

Nun findet man in verschiedenen Tabellen für chemische Atomgewichte (z.B. im Hollemann-Wiberg) die Häufigkeiten für Lithiumisotope angegeben:

$$H_6 = 7.9\ \%$$

$$H_7 = 92.1\ \%$$

Die Massenzahlen sind:

$$^6Li = 6.01692$$

$$^7Li = 7.01816$$

daraus folgt nach Formel (10) ein mittleres Isotopengewicht von

$$M = 6.9390$$

Als Atomgewicht wird angegeben:

$$A = 6.94$$

Danach müsste also als Isotopenverhältnis gelten:

$$\frac{^7Li}{^6Li} = 11.66$$

Die oben erwähnten Unterschiede mögen nun z.T. von der chemischen Vorgeschichte der untersuchten Probe herrühren, dürften aber doch wohl in den meisten Fällen an der Ionenquelle liegen; denn gerade bei Lithium ist der Masseneffekt der Verdampfung gross, weil der relative Massenunterschied gross ist.

Die meisten, ernst zu nehmenden Ergebnisse wurden dann auch so erreicht, dass die betreffenden Autoren das Isotopenverhältnis über eine Zeitspanne verfolgten (z.B. bis zur vollständigen Verdampfung der Probe) und die dann erhaltene Kurve (Isotopenverhältnis gegen die Zeit abgetragen) auf den Anfangszeitpunkt der Messung extrapolierten. (Dazu vgl. Abb. L_2.)
Das geht meist aus den Arbeiten nicht deutlich hervor, wurde uns aber in verschiedenen Gesprächen mit Autoren, die sich mit diesem Problemkreis befasst haben, bestätigt, z.B. erst kürzlich durch Prof. BREWER.
Wäre nun die so erhaltene Kurve einfach eine Funktion der Grösse $\sqrt{M_2/M_1}$, so wäre dagegen nichts einzuwenden und die von verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse wären zumindest vergleichbar.
Der Kurventyp ist jedoch bei den einzelnen Arbeiten verschieden, was darauf hinweist, dass noch etwas anderes zu berücksichtigen ist:
Nach unserer Meinung zumindest die Temperatur T und die Besetzungsdichte θ der heissen Oberfläche mit Atomen zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung.
Ist die Besetzungsdichte gross, so ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit klein, es verdampfen also relativ viele neutrale Teilchen und der Masseneffekt wird gross werden im Vergleich zu Oberflächenzuständen mit kleinerer Besetzungsdichte +), da ja bei der eigentlichen Ionisation die Masse des Teilchens keine Rolle spielt.
Wie schon oben in etwas anderem Zusammenhang erwähnt, ist es also zweckmässig, die Verdampfung und die Ionisation in der Ionenquelle räumlich zu trennen und die beiden Temperaturen, Verdampfungs- und Ionisationstemperatur, möglichst unabhängig voneinander zu halten.

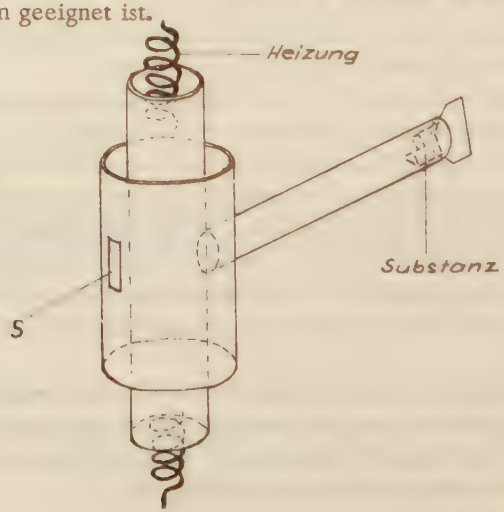
+) Es wird hier vorausgesetzt, dass immer der gleichgrosse Ionenstrom (z.B. 10^{-11} A) gemessen wird. Das ist auch meist der Fall.

Die Ionisationstemperatur ist dann so einzustellen, dass die Belegungsdichte der Oberfläche klein ist. Das ist nach Untersuchungen von I. A. BECKER (Lit. 52) möglich.
Die Verdampfungstemperatur ist so zu wählen, dass die Probe möglichst in fester Form vorliegt.
Dann verdampfen nur Atome aus einer Schicht in der unmittelbaren Nähe der Probenoberfläche und es ist zu erwarten, dass der Masseneffekt der Verdampfung klein wird, da erstens der Gleichverteilungssatz in seiner eigentlichen Form (freie Beweglichkeit der Moleküle) in diesem Fall nicht gilt, und da zweitens die Probe viel langsamer verdampft und sich deshalb das Isotopenverhältnis während der Zeit einer Präzissionsmessung nur wenig ändern wird. Hinzu kommt, dass die Probe meist als Chlorid oder Nitrat vorliegt, und dann auch in dieser Form verdampft. Dann ist aber der relative Massenunterschied klein und der Faktor $\sqrt{M_2/M_1}$ spielt eine untergeordnete Rolle.
Bei allen Messungen muss man natürlich durch geeignete elektrostatische Fokusierung des Ionenstrahls dafür sorgen, dass eine Vorselektion durch das Hauptmagnetfeld in der Ionenquelle verhindert wird.

B. Der Emissionsmechanismus einer neueren Quelle

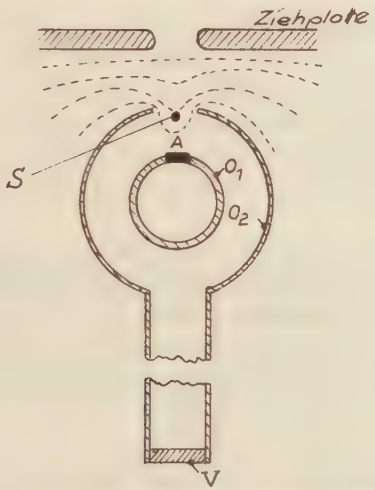
a) Eine Ionenquelle, die H. HINTENBERGER vor etwa einem Jahr beschrieben hat (Lit. 68), schien die oben aufgestellten Forderungen zu befriedigen. Sie wurde von uns geprüft, ob sie zur reproduzierbaren Messung des Isotopenverhältnisses von Lithium geeignet ist.

Abb. L_3



Die eigentliche Ionenquelle (Abb. L_3) besteht aus zwei verschieden dicken Platinröhrchen, die so ineinander geschoben sind, dass zwischen ihnen ein Raum von etwa 0.5 mm lichter Weite freibleibt. In der Mitte des äusseren Röhrchens ist ein weiteres, dünnes Platinrohr angelötet, das etwa 3 cm lang ist und an seinem anderen Ende die zu messende Probe enthält. Gegenüber dem Ansatz dieses Rohres ist der Austrittsschlitz S für die Ionen.
Das innere Röhrchen wird elektrisch geheizt.
Es ist sofort zu erkennen, dass diese Ionenquelle für kleinste Substanzmengen besonders wirkungsvoll sein wird: Jedes in den Hohlzylinder eindampfende Atom wird mindestens einmal mit einer heissen Oberfläche in Berührung kommen. Der Wirkungsgrad erreicht 80%.
Den Emissionsmechanismus stellt man sich zunächst wie folgt vor (Abb. L_4):

Abb. L_4

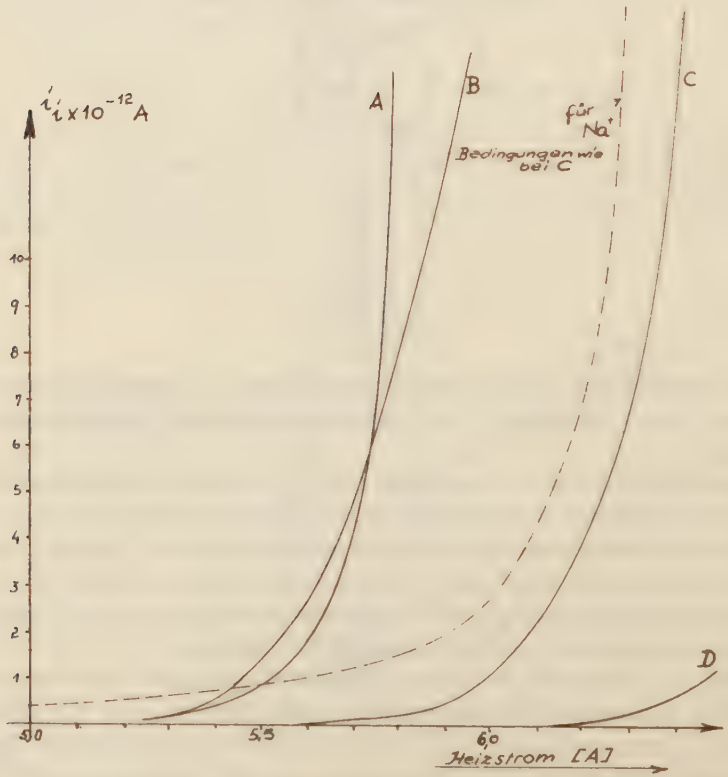


Es werde angenommen, die Elektronenaustrittsarbeit der reinen, glühenden Oberflächen O_1 und O_2 sei grösser als die Ionisierungsarbeit der zu untersuchenden Substanz.
Wenn dann von V Substanz wegdampft, wird sie an den heissen Oberflächen O_1 und O_2 sofort ionisiert und verdampft wieder als Ion, falls die Temperatur gross genug ist. Nun werden aber nur an einer sehr kleinen Stelle A der Oberfläche O_1 die entstehenden Ionen durch eine Ziehspannung abgesaugt. In Abb. L_4 ist der Durchgriff der Ziehspannung durch Äquipotentiallinien angedeutet. Dadurch ergeben sich zwei grundverschiedene Emissionsbedingungen:
An der Stelle A wird sich ein Oberflächenzustand einstellen, der dem oben beschriebenen stationären Fall nahe kommt. Dagegen wird man auf der restlichen Oberfläche den statischen Fall wiederfinden. Deshalb wird sich fast die ganze Oberfläche O_1 und O_2 sehr schnell mit einer ein- oder mehratomigen Schicht

von Fremdatomen belegen und es wird dort keine nennenswerte Ionisation erfolgen im Vergleich zur Stelle A, an der die Austrittsarbeit grösser ist. Es ist also nur die kleine Fläche A, die noch kleiner ist als die Fläche des Austrittsschlitzes, für die Ionenbildung verantwortlich. Sie sei Ionisationsort genannt.

b) Es wurden nun zuerst Messungen an Lithium mit der unveränderten Quelle, wie sie von H. HINTENBERGER angegeben wurde, vorgenommen. Nach dem Einfüllen der Probe (etwa 0.1 mg) musste 5-6 Stunden gepumpt werden, bis das Vakuum den Wert $2 \cdot 10^{-6}$ Torr erreichte. Dann wurde die Ionisationsheizung eingeschaltet. Bei langsamer Steigung der Temperatur stieg das Vakuum nochmals eine halbe Stunde auf $5 \cdot 10^{-6}$, blieb aber dann während der gesamten Emissionsdauer, die im Mittel 10 Stunden betrug, auf einem Wert kleiner als $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Abb. L_5



Zur Heizung des Röhrchens wurde eine Wolframdrahtspirale verwendet. Die Li-Ionenemission setzte bei 5.2 A Heizstrom ein und nahm entsprechend Abb. L_5 Kurve A zu.
Abb. L_6 gibt ein Spektrum im Bereich m/e = 5 bis m/e = 7.5. Es wurde von einem Schreiberblatt kopiert. Bemerkenswert sind zunächst die beiden unscharfen peaks bei m/e = 6.35 und m/e = 7.25. Es wurde zuerst angenommen, dass es sich um metastabile Molekül-Ionen handelt, die auf dem Flug zum Auffänger unter Energieverlust zerfallen. Wenn sie in Bruchstücke der Massen M_1^+ und M_2 zerfallen, so erscheinen sie auf der Massenskala mit einer effektiven Masse (Lit. 69) von

$$M_{eff} = \frac{M_1^2}{M_2} \qquad (12)$$

Nach dem Durchprobieren aller möglichen Kombinationen (z.B. $LiCl^+ \rightarrow Li^+ + Cl$) konnte keine gefunden werden, die auf die angegebenen Massenzahlen passt. Die unscharfen peaks müssen also auf andere Weise entstanden sein. Es wurde beobachtet, dass ein ähnlicher, unscharfer peak bei $^{23}Na^+$ auftrat. Ebenso konnte bei den K-Isotopen der unscharfe peak gemessen werden. Er liegt allerdings so nahe am scharfen peak, dass er nicht mehr vollständig getrennt wird.
Daraufhin wurde vermutet, dass die beiden peaks an zwei verschiedenen Stellen der Ionenquelle gebildet werden. Durch Veränderung der Ziehspannung konnte diese Vermutung bestätigt werden: Eine Vergrösserung der Ziehspannung macht den relativen Energieunterschied der beiden Ionenstrahlen kleiner, sie werden also näher zusammenrücken. Dazu vergleiche man Abb. L_7, die den Bereich m/e = 38 bis m/e = 40 wiedergibt. Das Intensitätsverhältnis der peaks wird ebenfalls beeinflusst.
Die Unsymmetrie des einen peaks zeigt auch, wo er entstanden ist (Abb. L_8):

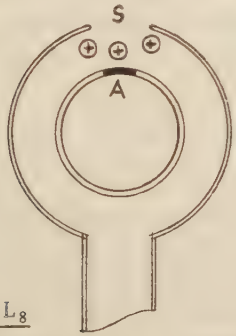


Abb. L_8

Er ist auf der Seite gegen hohe Massen hin steil, d.h. es gibt eine obere Grenze für die Energie der Ionen. Diese Ionen kommen also von der Stelle A. Auf der anderen Seite des peaks treten viele Energiewerte der Ionen auf, was darauf hinweist, dass sich vor der Stelle A eine positive Raumladung befindet. Die Ziehspannung greift nicht genügend durch S hindurch.
Ionen noch geringerer Energie (sie bilden den scharfen peak) entstehen an den Rändern des Austrittsschlitzes S. An dieser Stelle kann die Ziehspannung die Ionen wirksam absaugen. Da deshalb keine Raumladung entsteht, ist dieser peak schmal.

Abb. L_{7a}

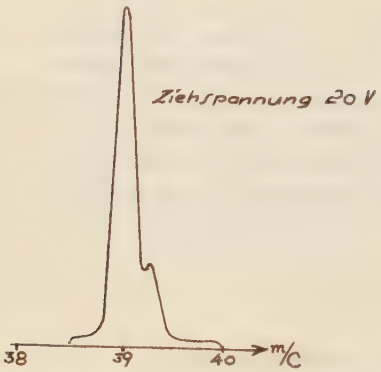
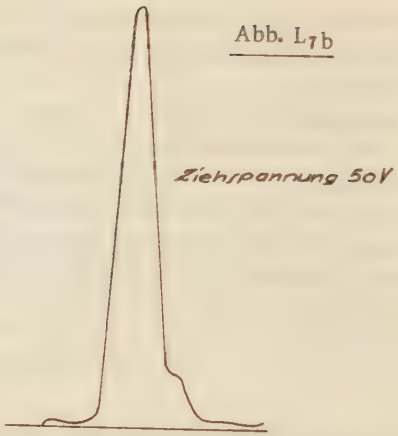


Abb. L_{7b}



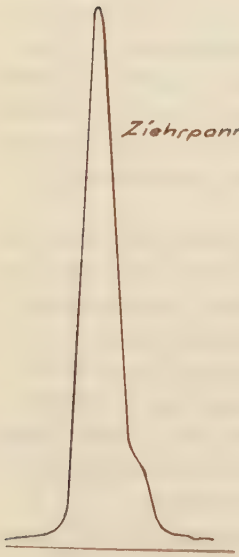


Abb. L_{7c}

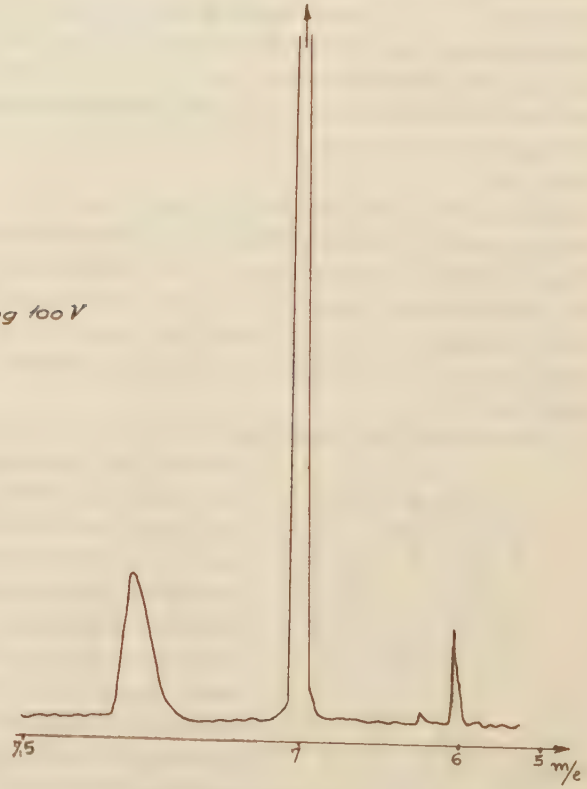


Abb. L_6

Der oben beschriebene Emissionsmechanismus bedarf also der eben genannten Ergänzung.
Auch die Menge der eingefüllten Substanz beeinflusst das Intensitätsverhältnis des breiten und des schmalen peaks in einschneidender Weise: Wird sehr wenig Substanz eingefüllt (Grössenordnung 10^{-5} g) dann wird der breite peak schmal, der schmale verschwindet fast ganz. Wird sehr viel Substanz (Grössenordnung 10^{-2} g) eingefüllt, dann verschwindet der breite peak vollständig: Es werden dann nur noch am Austrittsschlitz Ionen gebildet.
Bei der Prüfung der Konstanz der Ionenemission erhielten wir ein völlig unbefriedigendes Ergebnis:
Wird der Heizfaden direkt aus dem Netz gespeist, dann schwankt die Ionenemission innerhalb weniger Minuten um ± 30%. Wird der Heizstrom durch zweifache magnetische Stabilisation auf ± 0.1% konstant gehalten, dann erhält man immer noch eine Ionenstromschwankung von ± 5%. Diese Schwankung kann zwei Gründe haben:

(1) Die Belegungsdichte am Ionisationsort ist so gross, dass seine Austrittsarbeit kleiner ist als die Ionisationsarbeit des Lithiums. Dann hängt die Emission in exponentieller Weise von der Temperatur ab. Der umgekehrte Fall, dass nämlich die Austrittsarbeit grösser ist als die Ionisationsarbeit, dürfte kaum vorliegen: Nach Arbeiten von KILLIAN ist in diesem Fall die Temperaturabhängigkeit nicht so stark, auch nicht bei tieferen Temperaturen.
Die hohe Belegungsdichte mag davon kommen, weil zuviel Substanz abdampft.

(2) Leitet man die Emissionsschwankungen nicht von Unstabilitäten der Ionisierungstemperatur her und nimmt an, die Temperatur sei so hoch, dass die Ionenbildung temperaturunabhängig wird, dann muss der Ionisationsort frei von Fremdbedeckung sein. Dann kann sich aber eine Temperaturschwankung dadurch bemerkbar machen, dass durch den Einfluss der vom Ionisationsort ausgehenden Wärmestrahlung mehr oder weniger Substanz verdampft.

c) Dass tatsächlich ein zwischen diesen beiden Extremfällen liegender Zustand (d.h. ein Zustand, der beide Fälle mit einschliesst) vorhanden ist, zeigten die weiteren Experimente:

1) Es wurde an das Substanzrohr ein 3 cm langes Verlängerungsstück aus schlecht wärmeleitendem Material (V 2A) angebracht, damit der Verdampfungsort von der hohen Ionisationstemperatur eine grössere räumliche Trennung besitzt und deshalb von dieser Temperatur schwerer beeinflussbar ist.
Die Heizstromabhängigkeit der Ionenemission gibt Abb. L_5 Kurve B.
Bei derselben Temperatur werden weniger Ionen erzeugt, weil weniger Substanz abdampft. Die Schwankungen bleiben dieselben.

Für dieses Experiment gilt also Punkt (1) unverändert. Die Beeinflussbarkeit der Verdampfung durch die Ionisationstemperatur (Punkt (2)) ist gezeigt. Über den Zustand der Oberfläche A kann noch nichts gesagt werden.

2) In das Verlängerungsrohr aus V2A-Stahl wurde eine 5 mm lange Kapillare mit 0.3 mm Ø eingebracht, um die Wärmestrahlung von der Substanz fernzuhalten und um die an den Ionisationsort kommende Substanzmenge weiter zu begrenzen.
Die Heizstromabhängigkeit der Ionenemission ist in Abb. L_5 Kurve C gezeichnet. Bei gleicher Temperatur wie zuvor erscheint ein wesentlich kleinerer Ionenstrom: Die Verdampfungsrate ist kleiner.
Die Emissionsschwankungen sind auf die Hälfte reduziert bei gleicher Konstanz des Heizstromes wie zuvor; deshalb ist die Verdampfungsrate zumindest für schnelle Temperaturschwankungen unabhängiger von der Ionisationstemperatur.
Es wurde aber noch eine weitere Beobachtung gemacht:
Wird der Heizstrom von z.B. 5.8 A (mit bestimmter Emission) schnell um 0.1 A erhöht, dann wächst die Emission innerhalb 3 sec auf das zehnfache ihres früheren Wertes. Dann fällt sie wieder langsam ab, bis sie nach etwa 60 sec einen neuen, konstanten Wert erreicht hat, der etwa dem doppelten des früheren Wertes entspricht. Wir erklären uns diese Erscheinung wie folgt:
Bei 5.8 A Heizstrom (= 1090°K) herrscht am Ionisationsort eine gewisse Belegungsdichte mit Fremdatomen; eine durch die Ionisationstemperatur gegebene Menge Substanz erreicht den Ionisationsort und es ergibt sich dadurch eine ganz bestimmte Ionenemission. Wird die Ionisationstemperatur nun erhöht, dann dampfen am Ionisationsort schnell sehr viele (Bedeckungs-)Atome ab, die Belegungsdichte wird kleiner und die Ionenausbeute grösser, die Verdampfungsrate ist dabei noch dieselbe wie zuvor. Erst wenn sich die erhöhte Ionisationstemperatur durch Wärmeleitung dem Verdampfungsort mitteilt, kann mehr Substanz abdampfen. Dann wird sich aber der Ionisationsort wieder mehr mit Fremdatomen bedecken und die Emission sinkt wieder ab.
Man befindet sich wahrscheinlich bei Bedeckungsgraden, bei denen die Austrittsarbeit der Bedeckung proportional ist (Lit. 52).

3) Weitere Experimente bekräftigten diese Ansicht:
Der Verdampfungsort wurde in gut wärmeleitende, metallische Verbindung mit der Aussenhülle der Ionenquelle gebracht. Zwischen Ionisationsort und Verdampfungsort befand sich ein 3 cm langes Röhrchen aus Al_2O_3.
Die Aussenhülle der Ionenquelle konnte mit Wasser gekühlt werden. Dadurch liess sich die Verdampfungstemperatur etwa zwischen 40°C und 150°C variieren.
Beim ersten Versuch mit Lithium ergab sich ein sehr geringer Ionenstrom ($< 10^{-13}$ A) (Abb. L_5, Kurve D). Man könnte also vermuten, dass bei den gewählten niedrigen Verdampfungstemperaturen zu wenig Substanz wegdampft.

Es wurden jedoch kräftige peaks bei m/e = 23; 39; 40; 85 und 87 festgestellt, die nur von $^{23}Na^+$, $^{39}K^+$, $^{40}K^+$, $^{85}Rb^+$ und $^{87}Rb^+$ herrühren konnten, die als Verunreinigung in der LiCl-Probe vorlagen. Eine Nachprüfung des Isotopenverhältnisses bestätigte die Massenanalyse.
Lithium wurde also nur deshalb sehr wenig gemessen, weil es eine zu grosse Ionisierungsarbeit hat, weil deshalb die Ionenausbeute gering ist und weil darum bei geringen Verdampfungsraten ein kleiner Ionenstrom entsteht. In Tabelle L_0 sind die Ionisierungsarbeiten der Alkalien aufgeführt. An dem relativ grossen Na^+-peak wurde nun eine interessante Beobachtung gemacht:
Die Substanzprobe wurde zunächst bei 40°C verdampft und es wurde ein Ionenstrom von $2 \cdot 10^{-12}$ A nachgewiesen. Dann wurde die Kühlung der Substanz abgeschaltet, der Verdampfungsort erwärmte sich dadurch (innerhalb einer Zeit von 15 min) auf etwa 150°C. Wenn die Verdampfungstemperatur einen ganz bestimmten Wert erreicht hatte, sank der Ionenstrom momentan auf $5 \cdot 10^{-13}$ A und blieb auf diesem Wert solange, bis die Kühlung wieder eingeschaltet wurde. Dann stieg er langsam wieder auf seinen alten Wert und blieb bis auf ± 0.5% konstant. Dieser eben beschriebene Effekt ist beliebig oft reproduzierbar.
Die Erklärung ist wohl folgende:
Durch die Erhöhung der Verdampfungsrate wird die Belegungsdichte des Ionisationsortes grösser, deshalb die Ionenausbeute geringer.
Diese Zunahme der Belegungsdichte beginnt bei einer bestimmten Verdampfungsrate und steigert sich schnell nach folgendem Schema:
Zunahme der Belegungsdichte wegen höherer Verdampfungsrate → Abnahme der Ionenausbeute → Vermehrung der Zahl der neutralen Teilchen vor der heissen Oberfläche → Zunahme der Belegungsdichte → Abnahme der Ionenausbeute, usw.
Der neue Gleichgewichtszustand der Oberfläche nach Verminderung der Emission ist bestimmt durch die Ionisationstemperatur, da diese Temperatur das Verhältnis der abdampfenden neutralen Teilchen zu den ankommenden neutralen Teilchen regelt, wenn die Verdampfungsrate gegeben ist. Nun sollte man annehmen, dass sich die Oberfläche bei Verminderung der Verdampfungsrate ebenso momentan reinigt wie sie sich momentan belegt, wobei man noch einen Hystereseeffekt erwarten wird. Dieses wurde aber nicht beobachtet. Wir vermuteten deswegen, dass die Ziehspannung nicht stark genug an den Ionisationsort durchgreift, oder aber von der positiven Raumladung am Ionisationsort zurückgedrängt wird.
Unsere nächste Massnahme war deshalb, den Ionenaustrittsschlitz S zu vergrössern, um der Ziehspannung einen besseren Durchgriff zu ermöglichen.

4) Die Erweiterung des Austrittsschlitzes (von 0.5 mm auf 1.3 mm) brachte keine wesentliche Besserung. Es wurde lediglich festgestellt, dass die unscharfen peaks von ^{6}Li und ^{7}Li um etwa 150 % in der Intensität zunehmen, was ein weiterer Beweis dafür ist, dass sie an der Stelle A entstehen. Eine Raumladung ist immer noch vorhanden.

5) Bei der Untersuchung einer Probe von NaCl (Einwaage 1.5 mg) wurde aber bei erweitertem Austrittsschlitz eine brauchbare Beobachtung gemacht: Wird das NaCl bei 120°C verdampft, (die Anordnung war im übrigen dieselbe wie bei Versuch 3) so beobachtet man beim scharfen peak, dass er oberhalb einer Temperatur von 1450°K temperaturunabhängig wird (Abb. L_9).
Die Erklärung ist naheliegend:
Die Elektronenaustrittsarbeit am Austrittsschlitz ist grösser als die Ionisierungsarbeit von Na, alle auftreffenden Atome werden ionisiert. Dieser Sättigungsionenstrom ist jedoch sehr stark abhängig von der Verdampfungstemperatur. Bei Erhöhung der Verdampfungsrate wird die Sättigungstemperatur nach höheren Werten verschoben. Man misst Ionenströme bis zur Grössenordnung 10^{-9} A.

6) Bei Li konnte eine derartige Sättigung nicht beobachtet werden, wohl deshalb, weil bei der durch 120° festgelegten Verdampfungsrate eine Temperaturerhöhung am Austrittsschlitz notwendig wäre, die die Ionenquelle zerstören würde.

d) Bestimmung des Isotopenverhältnisses.
Bei allen eben beschriebenen Untersuchungen zur Aufklärung des Emissionsmechanismus wurden auch Messungen des Isotopenverhältnisses der beiden Lithiumisotope vorgenommen. Wie aus obigem hervorgeht (besonders aus den Kurvenabbildungen L_9) konnte keine allzu grosse Messgenauigkeit erwartet werden, da die Temperatur nicht stabilisiert war. Die viel wichtigere Tatsache ist jedoch, dass fast keine zeitliche Massendiskriminierung eintritt. Dazu vergleiche Abb. L_2. Wenn man die Ionisationstemperatur stabilisieren würde, liessen sich jedoch sehr genaue Aussagen über das Isotopenverhältnis machen. Aus Abb. L_5 kann auch entnommen werden, welche Stabilität die Temperatur haben müsste.

Tabelle L_1 gibt eine typische Messreihe wieder. Der angegebene Fehler δ ist die mittlere quadratische Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert, die „standard-deviation".
Zum Beweis, dass bei der in Tab. L_1 gegebenen Messung während der Zeit der Messung keine Massendiskriminierung festgestellt wurde, sind in Tab. L_2 die nach der GAUSSschen Methode zu erwartenden Abweichungen im Vergleich zu den gemessenen Abweichungen in Prozenten angegeben (vgl. Lit. 80).
Der mittlere Fehler des Ergebnisses ist

$$m = \frac{\delta}{\sqrt{n}} \approx 0.05$$

Abb. L_9

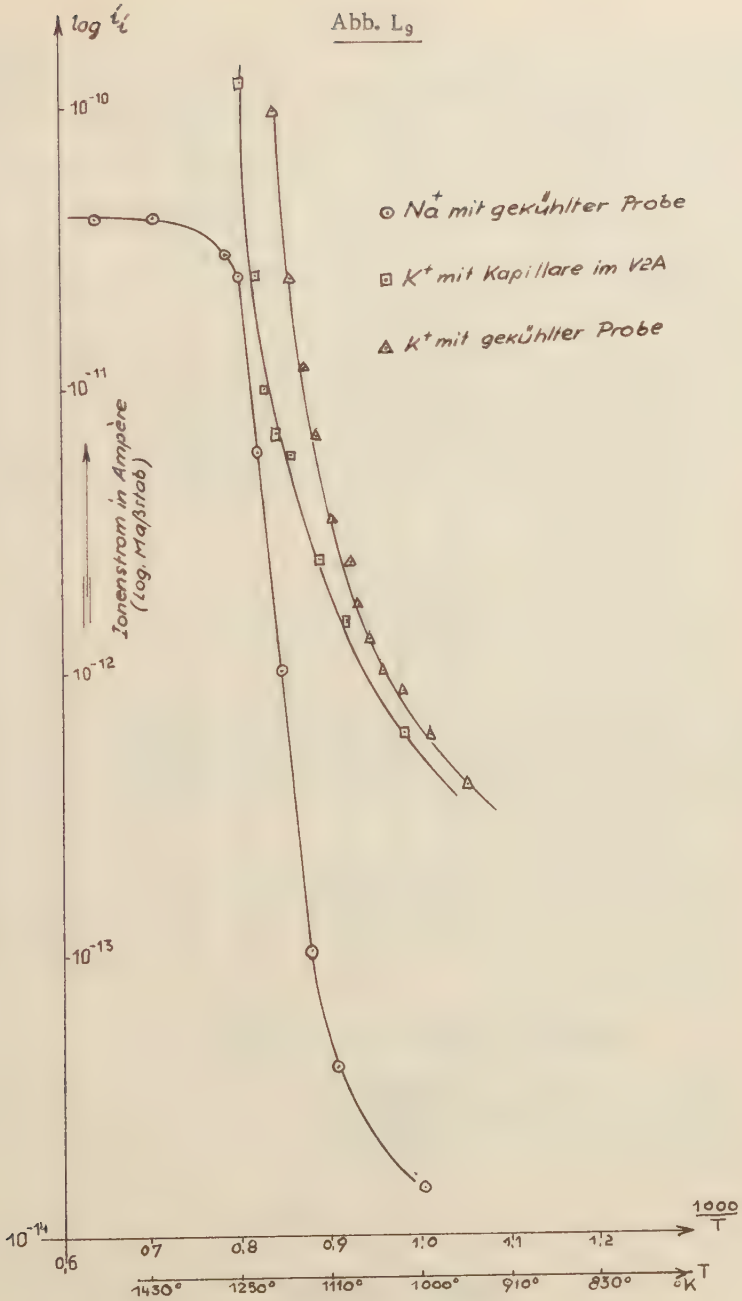

log i_i
10^{-10}
10^{-11}
10^{-12}
10^{-13}
10^{-14}
Ionenstrom in Ampère
(log. Maßstab)
⊙ Na^+ mit gekühlter Probe
⊡ K^+ mit Kapillare im V2A
△ K^+ mit gekühlter Probe
$\frac{1000}{T}$
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
1,2
T
1430°
1250°
1110°
1000°
910°
830°
°K

Tabelle L_1

Nr.	$\frac{^7Li}{^6Li}$	Nr.	$\frac{^7Li}{^6Li}$	Nr.	$\frac{^7Li}{^6Li}$	Nr.	$\frac{^7Li}{^6Li}$
1.	11.10	26.	11.45	51.	11.20	76.	10.70
2.	10.90	27.	10.50	52.	12.00	77.	11.70
3.	11.25	28.	11.10	53.	11.80	78.	11.35
4.	11.25	29.	11.30	54.	9.80	79.	11.05
5.	11.25	30.	10.80	55.	10.50	80.	10.50
6.	11.15	31.	11.30	56.	11.00	81.	10.60
7.	11.65	32.	11.40	57.	11.70	82.	11.20
8.	11.40	33.	10.80	58.	11.95	83.	11.80
9.	11.40	34.	11.05	59.	10.05	84.	11.30
10.	12.00	35.	11.05	60.	10.60	85.	11.70
11.	11.55	36.	11.35	61.	10.30	86.	11.00
12.	11.30	37.	11.05	62.	11.40	87.	11.35
13.	10.55	38.	11.05	63.	11.30	88.	11.70
14.	11.55	39.	11.00	64.	10.70	89.	11.45
15.	11.40	40.	11.50	65.	11.20	90.	11.25
16.	11.00	41.	11.30	66.	11.80	91.	11.63
17.	11.35	42.	11.15	67.	10.20	92.	11.10
18.	11.00	43.	11.50	68.	10.60	93.	11.15
19.	11.75	44.	11.45	69.	11.50	94.	10.90
20.	11.00	45.	11.70	70.	11.40	95.	11.00
21.	11.15	46.	11.75	71.	11.25	96.	11.25
22.	11.10	47.	11.60	72.	11.25	97.	11.05
23.	11.00	48.	11.55	73.	11.10	98.	11.00
24.	11.60	49.	11.70	74.	12.05	99.	11.75
25.	10.60	50.	12.00	75.	11.35	100.	11.25

Mittelwert: $\frac{^7Li}{^6Li} = 11.10 \quad (\pm 0.5\,\%)$

$$\delta = \sqrt{\frac{[vv]}{n-1}} = 0.4$$

$$m = \frac{\delta}{\sqrt{n}} \approx 0.05$$

Messzeit: 4 Stunden.

Tabelle L_2

Anzahl der Messungen M_1 in % im Intervall $M \pm \delta < M_1 < M \pm 2\delta$ M : Mittelwert		Anzahl der Messungen M_2 in % im Intervall $M \pm 2\delta < M_2 < \infty$ M : Mittelwert	
theoretisch	gemessen	theoretisch	gemessen
32.7%	28%	4.5%	6%

Es wird eine „Normalverteilung" zugrundegelegt.
Ordnen sich die Abweichungen in die Normalverteilung ein, so ist ein systematischer Fehler nicht vorhanden.

Tabelle L_3

Versuchsbezeichnung				
V b	V c1	V c2	V c3	V c4
11.30 ± 0.2	11.20 ± 0.1	11.15 ± 0.08	11.10 ± 0.05	11.15 ± 0.08

Tabelle L_4

		Datum (1957)			
11.3.	28.3.	17.4.	10.6.	30.6.	16.7.
11.25	11.32	11.25	11.25	11.23	11.28

Mit der in Tab. L_1 angegebenen Messreihe erreicht man also eine Messgenauigkeit von etwa 0.5%.
In Tab. L_3 sind die bei den einzelnen, oben beschriebenen Versuchen erhaltenen Ergebnisse eingeschrieben. Die Versuche wurden immer mit derselben Probe vorgenommen.
Tab. L_4 zeigt das Ergebnis einer Messung, die dazu diente, die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen zu ergründen:
Eine Probe wurde dreimal im Abstand von 2 Monaten mit derselben Ionenquellenanordnung (Versuch V C_1) gemessen.

e) Zusammenfassung

Die von H. HINTENBERGER beschriebene Quelle ist nicht die ideale Verwirklichung einer Ionenquelle zur Messung des Isotopenverhältnisses von Li.
Die wichtigsten Gründe dafür sind:

(1) Die Quelle bietet den Atomen Gelegenheit, an zwei räumlich getrennten Stellen Ionen zu bilden; dadurch entstehen zwei Linien desselben Isotops. Das Verhältnis der Intensitäten dieser beiden Linien ist stark abhängig von der verwendeten Substanzmenge und ändert sich deshalb im Lauf der Messung.

(2) Die Konstruktion der Quelle macht es fast unmöglich, sie so stark zu erhitzen, dass ein Sättigungsionenstrom erhalten wird.

Trotzdem ist es mit einigen Veränderungen möglich, und das ist der grosse Fortschritt gegenüber allen anderen Quellen, das Isotopenverhältnis von Lithium auf 0.5% genau zu bestimmen, ohne dass im Verlauf der Messung eine nennenswerte Massendiskriminierung feststellbar wäre. Für Bestimmungen des relativen Isotopenverhältnisses verschiedener Proben genügt dieses Ergebnis.
Um eine sichere Aussage über das absolute Isotopenverhältnis des natürlichen Lithiums machen zu können, ist eine weitgehende Umkonstruktion der Quelle nötig.

f) Folgerungen

Will man die Messgenauigkeit noch steigern, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten:

(1) Man wählt die Anordnung von Versuch V C_1 und stabilisiert die Ionisationstemperatur durch eine elektronische Schaltung.
Die Anbringung des Thermoelementes an der richtigen Stelle der Quelle dürfte aber erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

(2) Man kühlt die Probe noch weiter ab (dieses Abkühlen macht die oben erwähnte Umkonstruktion nötig) und versucht, durch Erhöhung der Ionisationstemperatur einen Sättigungsstrom ähnlich wie bei Na zu erhalten. Dann wird man

unabhängig von Ionisationstemperaturschwankungen, muss jedoch, die Verdampfungstemperatur konstant halten. Das ist wohl einfacher möglich.

(3) Man bringt anstelle des einen Austrittsschlitzes S zwei bis drei sehr enge (0.05 - 0.1 mm) Schlitze an, versucht also, die Ionen nur an diesen Schlitzen zu bilden.

(4) Nach den Erfahrungen mit der HINTENBERGERschen Quelle ist es leicht möglich, eine etwas andere Anordnung vorzuschlagen, die wohl einen etwas grösseren Substanzverbrauch hat, aber in Hinblick auf das Isotopenverhältnis bessere Ergebnisse erwarten lässt:
Man bringt (Abb. L_{10}) vor einem etwa 5 cm langen Röhrchen, an dessen einem Ende sich die Substanz befindet, ein sehr engmaschiges Gitter aus Pt-Draht an. Die am Draht erzeugten Ionen werden dann viel besser von der Ziehspannung abgesaugt, die Reinheit der Oberfläche ist sicherer gewährleistet.
Die Substanztemperatur kann relativ einfach kontrolliert werden.

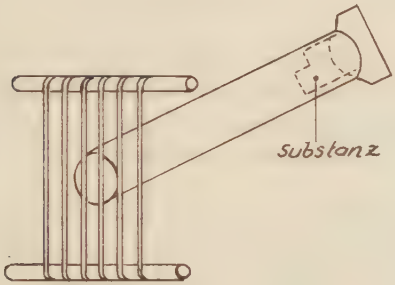


Abb. L_{10}

Tabelle L_0

Ionisierungsarbeiten

Element	eV
Cs	3.86
Rb	4.19
K	4.32
Na	5.09
Li	5.37

IV. Analyse organischer Mischungen

In ausgedehnten Serienanalysen wurden mit dem Gerät Mischungen organischer Substanzen untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in anderen Arbeiten (Lit. 70) beschrieben. An dieser Stelle sollen nur einige typische Beispiele genannt werden.
Analysiert werden sollten Mischungen von leichtem Äthylen C_2H_4 mit zwei deuterierten Äthylenen C_2H_3D bzw. $C_2H_2D_2$. Für diese Analysen sollten nun die drei erforderlichen Eichspektren vorhanden sein. Das war aber für die deuterierten Verbindungen nicht der Fall. Deshalb haben wir uns die Eichspektren auf andere Weise beschafft:

Mit dem Massenspektrometer Typ 21-103 der Consolidated Engineering Corporation wurden die von uns gesuchten Eichenspektren gemessen und veröffentlicht (Lit. 71) (C-Eichspektren). Sie sind in Tabelle I aufgeführt. Für unser Gerät war uns lediglich das Eichspektrum von leichtem Äthylen bekannt. (Dieses Spektrum nennen wir P-Spektrum).
Nun wurde der Molekül-peak des leichten Äthylens bei beiden Spektren gleich 100 gesetzt. Wenn man dann die peaks der Masse 27 bzw. 26 beim C-Spektrum mit 0.866 bzw. 0.790 multipliziert, erhält man das P-Spektrum.
Mit denselben Faktoren wurden nun die Intensitäten der entsprechenden Linien beim deuterierten Äthylen multipliziert. Das ergibt die in Tabelle I eingeschriebenen P-Spektren für unser Gerät.
Dieses Verfahren gibt natürlich nur einen groben Anhaltspunkt, wie bei unserem Gerät die entsprechenden Eichspektren aussehen mussten. Dass die Berechnung jedoch nicht zu sinnlosen Werten führt, zeigt ein Spektrum in Tabelle Ia, das von einem nicht ganz reinen, zweifach deuteriertem Äthylen stammt. Hätte man eine Analyse dieses Gemisches, die mit einem 21-103-Gerät gemacht ist, dann könnte man eine genaue Aussage über das P-Spektrum des reinen zweifach deuterierten Äthylens machen.
Dass das oben genannte Berechnungsverfahren nicht zu genauen Werten führen kann, hat vorallem einen Grund:
Das Consolidated-Gerät ist ein 180°-Instrument, unser Gerät dagegen hat eine Gesamtablenkung von 60°. Bei diesen beiden Gerätetypen sind die Verhältnisse in der Ionenquelle in Bezug auf Vorselektion grundlegend verschieden. Auf diese Weise lässt sich die grosse Abweichung der Eichspektren des leichten Äthylens erklären.
Dass die Abweichungen für den gleichen Gerätetyp nicht so gross sind, zeigt ebenfalls Tabelle I, in der das Eichspektrum (A-Spektrum) des leichten Äthylens, aufgenommen mit einem Gerät der Atlas-Werke, eingezeichnet ist.
Wir haben uns trotzdem zu dem oben beschriebenen Verfahren entschliessen müssen, um überhaupt eine Aussage über die Verschiebung des Gehaltes an schwerem Äthylen in den zu untersuchenden Proben machen zu können.
Sobald die entsprechenden Äthylene rein zur Verfügung stehen, kann auch über den absoluten Gehalt in Mol-% eine genauere Angabe gemacht werden, als es jetzt in den folgenden Tabellen (s.S. 108) der Fall ist.

Bei der Auswertung der Analysen wurde nach dem allgemeinen Schema verfahren (Lit. 72). Wir benutzten jeweils 3 peaks zur Auswertung, und berechneten den Gehalt der Mischung an C_2H_4, C_2H_3D und $C_2H_2D_2$. Die Auswertung wurde dadurch wesentlich vereinfacht, dass der peak bei $m/e = 30$ allein von $C_2H_2D_2$ herrühren konnte.

Tabelle 1

C-Spektren		P-Spektren		A-Spektren	
m/e	C_2H_4	m/e	C_2H_4	m/e	C_2H_4
28	100 %	28	100 %	28	100 %
27	67.9 %	27	58.9 %	27	60.5 %
26	67.5 %	26	53.4 %	26	57.0 %
m/e	C_2H_3D	m/e	C_2H_3D		
29	100 %	29	100 %		
28	55.6 %	28	48.2 %		
27	50.6 %	27	40.0 %		
m/e	$C_2H_2D_2$	m/e	$C_2H_2D_2$		
30	100 %	30	100 %		
29	41.9 %	29	36.4 %		
28	39.9 %	28	31.6 %		

Tabelle Ia

P-Spektrum	
m/e	$C_2H_2D_2$
30	100 %
29	50 %
28	44 %

Zwei Beispiele einer ausgewerteten Messung sind in den Tabellen II und III angegeben.
Tabelle II bezieht sich auf die Dehydratation von absolutem CH_3CD_2OH an wasserfreiem $Al_2(SO_4)_3$ bei Temperaturen von 300°C und 340°C.
Tabelle III bezieht sich auf einen H/D-Austausch zwischen deuteriertem Äthylen und H_2O an γ-Al_2O_3 bei drei verschiedenen Austauschzeiten.

Tabelle II

m/e	Intensität gemessen	Beitrag von $C_2H_2D_2$	C_2H_3D	C_2H_4	Temp.
28	77	49.6	14.8	12.6	
29	88	57.3	30.7		300°C
30	157	157.0			
	Mol-%	78.4	15.3	6.3	
28	71	43.5	14.3	13.2	
29	80	50.4	29.6		340°C
30	138	138.0			
	Mol-%	76.4	16.3	7.3	

Tabelle III

m/e	Intensität gemessen	Beitrag von $C_2H_2D_2$	C_2H_3D	C_2H_4	Austausch-Zeit
28	60	40.4	10.3	9.3	
29	66	45.9	20.1		0 min.
30	119	110.0			
	Mol-%	80.3	13.5	6.2	
28	80	17.0	29.1	33.9	
29	76	19.3	56.7		4 min.
30	50	50.0			
	Mol-%	35.7	40.3	24.0	
28	82	6.1	24.7	51.2	
29	55	6.9	48.1		258 min.
30	18	18.0			
	Mol-%	15.3	41.0	43.7	

V. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau eines Massenspektrometers beschrieben. Besondere Berücksichtigung finden die Zusatzgeräte, die geeignet sind, das Gerät zum Präzisionsmessinstrument zu machen.
In Hinsicht auf Messgenauigkeit, Auflösungsvermögen, Konstanz und Betriebssicherheit ist das Gerät mit neuesten kommerziellen Massenspektrometern vergleichbar.
Isotope mit einer relativen Häufigkeit von min. 1% können mit einer Genauigkeit von 0.2% bestimmt werden.
Analysen organischer Mischungen können mit einer Genauigkeit von 2 Mol-% vorgenommen werden.
Der Nachweis leicht ionisierbarer Substanzen gelingt bis zu Spuren von 10^{-12} - 10^{-14}g.
Die Empfindlichkeit der Elektronenstoss-Ionenquelle muss noch verbessert werden.

Es wird gezeigt, wie man das Isotopenverhältnis von Lithium mit einer Reproduzierbarkeit von 0.5% ohne nennenswerte Massendiskriminierung messen kann.

Für das so bestimmte Isotopenverhältnis ergibt sich ein Wert von

$$\frac{^{7}Li}{^{6}Li} = 11.25 \pm 0.05$$

TEIL III

I. Literatur-Verzeichnis

1) F. AULINGER, Dissertation München 1954
2a) M. BENDA , Diplomarbeit München 1957
2b) K. HABFAST, Diplomarbeit München 1957
3a) A. O. NIER, Rev. Sci. Instr. 11 (1940) 212
3b) Rev. Sci. Instr. 18 (1947) 398
4) G. B. BARNARD, J. Electr. 1 (1956) 5
5) Vgl. B, Seite 152 ff.
6) Vgl. B, Seite 141
7) H. Fr. EHRENBERG, Z. Phys. 134 (1953) 326
8) J. BLEARS u. A. K. METTRICK, Proc. Intern. Congr. Pure and Appl. Chem. 11 (1947) 333
9) J. BLEARS, J. Sci. Instrum. Supplement Nr. 1 (1951) 36
10) W. HEINZE, Einführung in die Vakuumtechnik VEB Verlag Technik, Berlin 1955, Seite 143
11) Berechnet nach Zitat 10, Seite 120 ff.
12) A. GÖTZ, Physik u. Technik des Hochvakuum, (1926) S. 229
13) L. PELCHOWITCH, Phil. Res. Rep. 9 (1954) 50 ff.
14a) F. V. HUNT u. R. W. HICKMAN, Rev. Sci. Instr. 10 (1939) 6
14b) J. J. GILVARRY u. D. F. RUTLAND, Rev. Sci. Instr. 22 (1951) 464
15) K. KRÖNER Elektronik,2/3; 4; 5 (1952)
16.) K. STEIMEL, Elektronische Speisegeräte Francis-Verlag, München 1957
17) B. SCHUMACHER, Frequenz 5 (1951) 121
18) ELMORE u. SANDS, Electronics, Mc Graw Hill Inc., New York, 1951
19) H. FELLENZER, Diplomarbeit München 1956
20.) C. R. Mc KINNEY, J. M. Mc CREA, S. EPSTEIN, H. A. ALLEN and H. C. UREY Rev. Sci. Instr. 21 (1950) 724
21) SCHINTLMEISTER, Die Elektronenröhre als physk. Messinstrument, Verlag Springer 1943
22) K. HABFAST Ein regelbarer Spannungsgleichhalter Elektronik (1958), erscheint demnächst.
23) H. WÖRNER, Mündl. Mitteilung
24) Werksmitteilung der Fa. Philipps 1954
25) J. PELCHOWITCH, Phil. Res. Rep. 9 (1954) 7 ff

26) Mündliche Mitteilung, Dr. Jenckel, Atlaswerke A.G. Bremen
27) E., Seite 35 ff.
28) M. G. INGHRAM, Advances in Electronics I (1948)
29) B., Seite 146
30) Ausführliche Zitate in Zitat 2b
31) W. PAUL Z. Phys. 124 (1948) 244
32) L. N. RIDENOUR and C. W. LAMPSON Rev. Sci. Instr. 8 (1937) 162
33) H. HEIL Z. Phys. 120 (1943) 212
34) E. B. WINN u. A. O. NIER Rev. Sci. Instr. 20 (1949) 773
Phys. Rev. 77 (1950) 746
35) V. J. CALDECOURT, Rev. Sci. Instr. 22 (1951) 58
36) A. K. SOLOMAN u. C. CATON, Rev. Sci. Instr. 23 (1953) 757
37) E., Seite 52
38a) ATM V 391, 1-6
38b) W. WALCHER, Z. Phys. 127 (1950) 276
39) H. BOUKE, ATM 72 (1937) V 391-1
40) R. HERZOG Z. Phys. 89 (1934) 447
Z. Phys. 89 (1934) 786
41) N. D. COGGESHALL u. M. MUSKAT Phys. Rev. 66 (1944) 187
b.) N. D. COGGESHALL, J. Appl. Phys. 18 (1947) 855
42) R. F. K. HERZOG, Z. f. Naturf. 10a (1955) 887
43) L. A. KÖNIG u. H. HINTENBERGER Z. f. Naturf. 10a (1955) 877
44) W. PLOCH u. W. WALCHER Z. Phys. 127 (1950) 274
45) H. Fr. EHRENBERG, Z. f. angew. Phys. 7 (1955) 416
46) K. KERWIN, Advances in Electronics VIII (1956)
47) Hersteller von Massenspektrometern:
1) Consolidated Engineering Corporation, Pasadena
2) Process and Instruments, Brooklyn
3) General Electric, Chicago
4) Atlaswerke A.G., Bremen
5) C. G. de Telegraphie sans Fils, Paris
6) Metropolitan-Vickers Electrical Co., Manchester
48a) H. HOOVER u. H. W. WASHBURN Am. Inst. of Min. and Met. Eng. Techn. Public. Nr. 1205 (1941)
48b) H. HOOVER u. H. W. WASHBURN Calif. Oil World 34 (1941) 21
48c) I. A. HIPPLE, J. appl. Phys. 13 (1942) 551

48d) H. W. WASHBURN, H. F. WILEY u. S. M. ROCK — Ind. engg. Chem. 15 (1943) 541; Ind. engg. Chem. 17 (1945) 74

48e) I. A. HIPPLE, u. M. SHEPHERD — Anal. Chem. 21 (1949) 32

48f) I. A. HIPPLE — in „Recent advances in analytical chemistry" New York 1949

48g) H. NEUERT, — Angew. Chemie 61 (1949) 369

48h) — Die meisten Einzelarbeiten erschienen im J.Res.nat.Bur.Stand. ab 1947

49) Mündliche Mitteilung, Dr. Taubert, PTB

50) Vgl. Zitat (68)

51) a. J. RICHARDSON, — Emission of Electricity from hot body.
b. Handbuch der Exp.-Phys. XIII, 2
c. L. J. VARNERIN jr., Phys. Rev. 91 (1953) 859
d. H. S. W. MASSEY u. E. H. S. BURSHOP, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford Univ. P., New York 1952

52) J. A. BECKER, — Phys. Rev. 28 (1926) 341

53) P. B. MOON u. M. L. E. OLIPHANT — Proc. Roy. Soc. (A) 137 (1932) 463

54) P. KECK u. L. B. LOEB — Rev. Sci. Instr. 4 (1933) 486

55) J. KOCH — Z. Phys. 100 (1936) 669

56) a. A. K. BREWER, — J. Chem. Phys. 4, (1936) 350
b. A. K. BREWER, — J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 365
c. P. BRADT, O. L. PARHAM, A. K. BREWER, — J. Res. nat. Bur. Stand. 38 (1947) 162

57) E., — Seite 45

58) J. P. BLEWETT u. E. J. JONES — Phys. Rev. 50 (1936) 464

59) R. J. HAYDEN, — Phys. Rev. 74 (1948) 650

60) M. G. INGHRAM u. P. CHUPKA — Rev. Sci. Instr. 24 (1953) 518

61) S. GARBE — Dissertation T.H. München 1956

62) K. L. AITKEN, F. HART u. P. REYNOLDS — J. Sci. Instr. 32 (1955) 190

63) Th. J. KILLIAN, — Phys. Rev. 27 (1926) 578

64) C. M. STEPHENS u. M. G. INGHRAM, — Rev. Sci. Instr. 24 (1953) 987

65) R. G. RIECK, — zitiert in seinem Buch „Einführung in die Massenspektroskopie", eine russische Arbeit von K. ORDSHONIKIDSE u. W. SCHÜTZE aus dem Jahr 1955, die uns nicht zugänglich war.

66.) Mündliche Mitteilung durch Prof. BREWER
67) A. O. NIER, Phys. Rev. 77 (1950) 789
68) H. HINTENBERGER u. K. LANG Z. Naturf. 11a (1956) Nr. 2
69) E. Seite 240
70) a. Entwurf einer Dissertation JENKNER, München 1957
b. Entwurf einer Dissertation LEITENBERGER, München 1957
71) a. Am. Petroleum Inst. Res. Proj. 44 Catalog of Mass Spectral Data
b. R. H. ROBERTS u. E. J. JOHNSON Anal. Chem. 20 (1948) 690, 1125
72) A. J. B. ROBERTSON Mass Spectrometry, London 1954, Seite 84 ff
73) J. R. HAVILL u. S. RUBIN Rev. Sci. Instr. 26 (1955) 515
74) E. W. BECKER, DOERNENBURG u. WALCHER Z. Angew. Phys. 2 (1950) 6
75) B. Seite 44
76) E. Seite 137 ff und Seite 52 ff
77) E. SCHÖNHEIT, Z. angew. Phys. 9 (1957) 171
78) F. BERNHARD, Z. angew. Phys. 9 (1957) 68
79) Z. Phys. 144 (1956) 116
80) C. E. WEATHERBURN First Course in Mathematical Statistics, Cambridge, 1949.

Anmerkung:

1. Die Bezeichnung „B" bezieht sich auf die Monographie G. P. BARNARD „Mondern Mass Spectrometry", The Institute of Physics, London 1953

2. Die Bezeichnung „E" bezieht sich auf die Monographie EWALD HINTENBERGER „Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim B. 1953.

II. Anhang I

Berechnung der Stabilisierungsschaltungen

1. Zum Serienverfahren

A) Vereinfachte Betrachtung:

(a) e sei eine Spannungsquelle, die um Δe schwankt.

Für die Röhre V_s (Abb. A_1) sei:

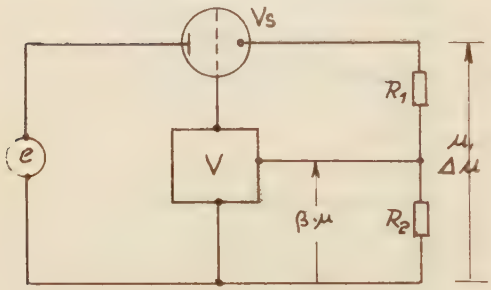


Abb. A_1 $\quad \beta = \frac{R_2}{R_1 + R_2}$

$r_s \longrightarrow$ Innenwiderstand

$V_s \longrightarrow$ Anodenspannung

$\mu_s \longrightarrow$ Verstärkungsfaktor

$i \longrightarrow$ Anodenstrom

$V_{gs} \longrightarrow$ Gitterspannung

Dann gilt

$$V_s = i r_s - \mu_s V_{gs} \quad (1)$$

Will man den äusseren Regelgrad berechnen, so sei nach Definition angenommen: $i = \text{const.}$

Dann gilt

$$\Delta V_s = -\mu_s \cdot \Delta V_{gs} \quad (2)$$

V_{gs} ist durch den Verstärker V (Verstärkungsfaktor μ_p) bestimmt:

$$\Delta V_{gs} = -\mu_p \cdot \beta \cdot \Delta u - \Delta u \quad (3)$$

Mit der Voraussetzung

$$\mu_p \cdot \beta \gg 1 \quad (4)$$

kann angenommen werden, dass

$$\Delta V_s = \Delta e \text{ und } \Delta V_{gs} = -\mu_p \cdot \beta \cdot \Delta u \quad (5)$$

ist.

Dann folgt mit (2) und (3)

$$\Delta e = \mu_p \cdot \mu_s \cdot \beta \cdot \Delta u \quad (2a)$$

oder

$$\frac{\Delta u}{\Delta e} = \frac{1}{\mu_p \cdot \mu_s \cdot \beta} \tag{6}$$

und damit der äussere Regelgrad:

$$\mathcal{R}_\mu = \frac{e}{u} \cdot \frac{1}{\mu_p \cdot \mu_s \cdot \beta} \tag{7}$$

(b) Zur Berechnung des inneren Regelgrades:
Es gilt:

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta i} = r_s \tag{8}$$

und mit (2)

$$\Delta V_s = -\mu_s \cdot \Delta V_{gs} \tag{9}$$

und wieder wie bei (3) (beachte (5)).

$$\Delta V_{gs} = -\mu_p \cdot \beta \cdot \Delta u$$

also mit (8)

$$\frac{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta \cdot \Delta u}{\Delta i} = r_s \tag{8a}$$

oder

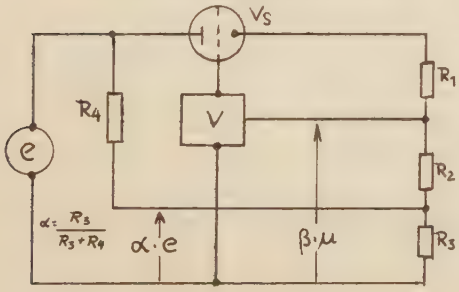
$$\mathcal{R}_u = \frac{i}{u} \cdot r_s \cdot \frac{1}{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta} \tag{9}$$

(c) Zur Berechnung des äusseren Regelgrades bei Anwendung einer Vorwärtsregelung:

Es gilt wieder wegen (2)

$$\Delta V_s = -\mu_s \cdot \Delta V_{gs}$$

Jetzt aber gilt wegen Abb. A_2:



$$\Delta V_{gs} = -\mu_p(\beta \cdot \Delta u + \alpha \cdot \Delta e) \tag{10}$$

also wegen (5)

$$\mu, \Delta\mu \; \Delta e = \mu_s \mu_p \beta \Delta u + \mu_s \mu_p \alpha \cdot \Delta e \tag{11}$$

oder

$$\frac{\Delta u}{\Delta e} = \frac{1 - \mu_s \cdot \mu_p \cdot \alpha}{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta}$$

Abb. A_2 $\qquad \alpha = \frac{R_3}{R_3 + R_4}$

und der äussere Regelgrad

$$\mathcal{R}_u = \frac{e}{u} \; \frac{1 - \mu_s \cdot \mu_p \cdot \alpha}{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta} \tag{13}$$

wählt man also

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s \cdot \mu_p} \tag{14}$$

dann ist

$$\mathcal{R}_u = 0$$

(d) Zur Berechnung des inneren Regelgrades bei Anwendung einer Vorwärtsregelung nach (c).

Nach Definition ist $\Delta e = 0$, also erhält man wegen (10) und mit (8) und (9) in der Näherung (4)

$$\frac{\Delta u}{\Delta i} = r_s \frac{1}{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta'} \tag{15}$$

wobei

$$\beta' = \frac{R_2 + R_3}{R_1 + R_2 + R_3}$$

R_3 ist durch (14) und durch die Definition von α bestimmt.

(e) Zur Berechnung des inneren Regelgrades bei Anwendung einer Kompensation.

Man gibt eine vom Laststrom i_o abgeleitete Spannung auf den Verstärker V (Abb. A_3).

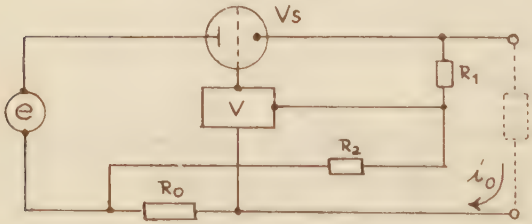


Abb. R_3

Es gilt wie bei (8) und (9):

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta i_o} = r_s$$

$$\Delta V_s = -\mu_s \Delta V_{gs}$$

Nun aber

$$\Delta V_{gs} = -\mu_p (\beta \cdot \Delta u + R_o \Delta i_o) \tag{16}$$

also

$$\frac{\Delta u}{\Delta i_o} = \frac{r_s - \mu_s \cdot \mu_p \cdot R_o}{\mu_s \cdot \mu_p \cdot \beta} \tag{17}$$

wählt man

$$R_o = \frac{r_s}{\mu_s \cdot \mu_p} \tag{18}$$

dann ist

$$\varrho_u = 0$$

B) Zur Berechnung der Stabilität ist es nötig, den Einfluss der Einzelteile zu kennen.

Wir geben deshalb im folgenden eine genauere Analyse der Stabilisierungsschaltung mit Vorwärtsregelung.

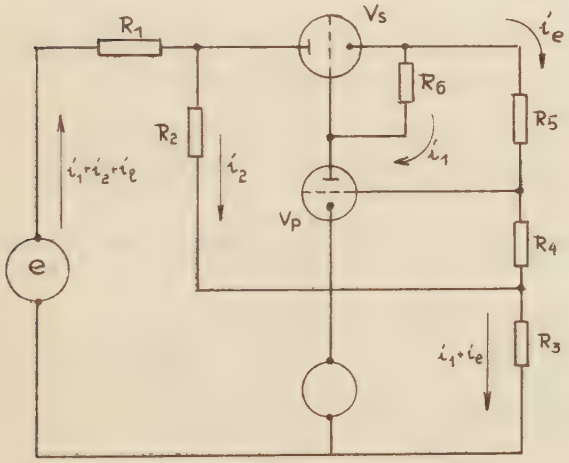


Abb. A_4

Für die Schaltelemente gelten (Abb. A_4) sinngemäss dieselben Bezeichnungen wie bei (A a).
E ist die Vergleichsspannung. Die wichtigste Gleichung, die immer wieder zur Anwendung gelangt, ist

$$V_s = i_s r_s - \mu_s V_{gs} \tag{19}$$

Dann findet man durch Anwendung einer der KIRCHHOFFschen Netzregeln:

$$e = (i_e + i_1 + i_2)R_1 + i_2 R_2 + (i_2 + i_e) R_3 \tag{20}$$

und

$$e = (i_e + i_1 + i_2) R_1 + V_s + i_e (R_4 + R_5) + (i_2 + i_e) R_3 \tag{21}$$

oder daraus mit Gl. (19)

$$e = (i_e + i_1 + i_2)R_1 + (i_e + i_1)r_s + \mu_s i_1 R_6 + i_e(R_4 + R_3) + (i_2 + i_e)R_3 \quad (21a)$$

Gleichsetzen von (20) und (21a) ergibt:

$$\frac{i_e(r_s + R_4 + R_5)}{R_2} = -\frac{i_1(r_s + u_s R_6)}{R_2} + i_2 \quad (22)$$

Nun gilt einerseits:

$$V_p = -i_1 R_6 + i_e(R_4 + R_5) + (i_e + i_2)R_3 - E \quad (23)$$

und andererseits, wieder wegen (19)

$$V_p = i_1 r_p + \mu_p [E - (i_2 + i_e)R_3 - i_e R_4] \quad (24)$$

Gleichsetzen von (23) und (24) ergibt:

$$\frac{i_e(R_3 + R_4 + R_5 + \mu_p R_3 + \mu_p R_4)}{R_3(1 + \mu_p)} = \frac{i_1(R_6 + r_p)}{R_3(1 + \mu_p)} + \frac{E}{R_3} - i_2 \quad (25)$$

Wenn man nun setzt:

$$\frac{r_s + \mu_s R_6}{R_2} = \frac{R_6 + r_p}{R_3(1 + \mu_p)} \quad (26)$$

dann wird eine Addition der Gl. (22) und (25) unabhängig von i_1 und i_2:

$$\frac{i_e(R_3 + R_4 + R_5 + \mu_p R_3 + \mu_p R_4)}{R_3(1 + \mu_p)} + \frac{i_e(r_s + R_4 + R_5}{R_2} = \frac{E}{R_3} \quad (27)$$

und nach einigen Umformungen:

$$i_e = \frac{R_2}{R_3} \cdot \frac{E}{r_s + R_2 + R_3 + R_4 + R_2\left(\frac{R_5}{R_3(1 + \mu_p)} + \frac{R_3}{R_4}\right)} \quad (28)$$

Die Ausgangsspannung $K = i_e(R_2 + R_4 + R_5)$
ist also unabhängig von der Eingangsspannung e, falls Gl. (26) gilt.

Nun sind wegen der Gl. (19) die Werte r_s und r_p gegen R_6 zu vernachlässigen, ausserdem ist:

$$\mu_s \gg 1$$

$$\mu_p \gg 1$$

also insbesondere $\quad 1 + \mu_p \approx \mu_p$

Dann folgt aus (26)

$$\frac{R_2}{R_3} = \mu_s \cdot \mu_p \qquad (29)$$

Das ist aber dasselbe, was sich aus einer einfacheren Betrachtung mit Gl. (14) ergibt, wenn man R_3 gegen R_4 vernachlässigt, was wegen

$$\mu_s \cdot \mu_p \gg 1$$

zulässig ist.

2. Zum Parallelverfahren.

(a) Zur Berechnung des äusseren Regelgrades.

e sei eine Spannungsquelle (Abb. A_5), die um Δ e schwankt. Für die Röhre V_p sei:

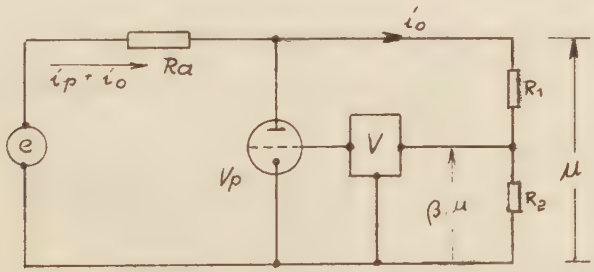


Abb. A_5

D_p → Durchgriff
r_p → Innenwiderstand
V_p → Anodenspannung

μ_p → Verstärkungsfaktor
i_p → Anodenstrom
V_{gp} → Gitterspannung
S_p Steilheit

Nach Definition sei angenommen

$$i_o = \text{const.} \quad \Big\} \Delta i_o = 0 \tag{30}$$

Dann gilt:

$$e = R_a (i_p + i_o) + V_p \tag{31}$$

$$V_p = U \tag{32}$$

und

$$\Delta U = \Delta V_p \ll R_a (i_p + i_o) \tag{33}$$

also

$$\Delta e = R_a \cdot \Delta i_p \tag{34}$$

Nun ist

$$\frac{\Delta i_p}{\Delta V_{gp}} = S_p \tag{35}$$

mit

$$S_p \cdot r_p \cdot D_p = 1$$

und

$$D_p = \frac{1}{\mu_p} \text{ also } S_p = \frac{\mu_p}{r_p} \quad \Big\} \tag{36}$$

V_{gp} ist durch V bestimmt (Verstärkungsfaktor μ_v)

$$\Delta V_{gp} = \beta \cdot \mu_v \cdot \Delta u \tag{37}$$

oder mit (35)

$$\Delta i_p = S_p \cdot \beta \cdot \mu_v \cdot \Delta u = \frac{\beta \cdot \mu_p \cdot \mu_v \cdot \Delta u}{r_p} \tag{35a}$$

und mit (34)

$$\frac{\Delta u}{\Delta e} = \frac{r_p}{R_a \cdot \beta \cdot \mu_p \cdot \mu_v} \tag{38}$$

(b) Zur Berechnung des inneren Regelgrades.

Es gilt

$$e - V_p = R_a (i_p + i_o) \tag{39}$$

Nach Definition ist

$$e = \text{const}$$

$$\Delta V_p = \Delta U \ll 1 \tag{40}$$

also mit (39) (differenzieren!.)

$$R_a \cdot \Delta i_p + R_a \cdot \Delta i_o = 0 \tag{41}$$

Nach (35a) ist

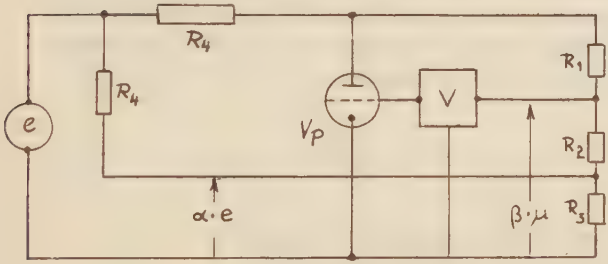
$$\Delta i_p = \frac{\mu_v \cdot \mu_p \cdot \beta \cdot \Delta u}{r_p}$$

und deshalb mit (41)

$$\frac{\Delta u}{\Delta i_o} = - \frac{r_p}{\mu_p \cdot \mu_v \cdot \beta} \tag{42}$$

(c) Zur Berechnung des äusseren Regelgrades bei Anwendung einer Vorwärtsregelung

Abb. A_6



$$\alpha = \frac{R_3}{R_3 + R_4}$$

$$\beta = \frac{R_2 + R_3}{R_1 + R_2 + R_3}$$

Es gilt $$\Delta e = R_a \cdot S_p \cdot \Delta V_{gp} \tag{43}$$

Jetzt aber:

$$\Delta V_{gp} = \mu_v (\beta \cdot \Delta u + \alpha \cdot \Delta e) \tag{44}$$

also

$$\Delta e = \frac{R_a \cdot \mu_p \cdot \mu_v (\beta \cdot \Delta u + \alpha \cdot \Delta e)}{r_s} \tag{45}$$

oder

$$\frac{\Delta u}{\Delta e} = \frac{r_s - R_a \cdot \mu_p \cdot \mu_v \cdot \alpha}{R_a \cdot \mu_p \cdot \mu_v \cdot \beta} \tag{46}$$

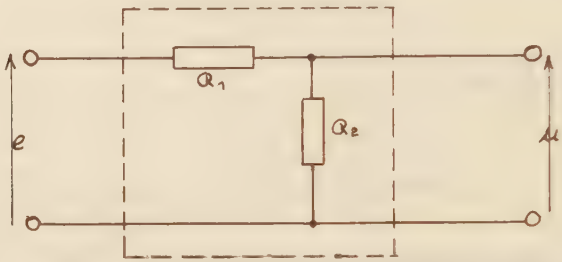
Wählt man also

$$\alpha = \frac{r_s}{R_a \cdot \mu_p \cdot \mu_v} \tag{47}$$

dann ist

$$\mathfrak{R}_u = 0.$$

3. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben einen allgemeineren Überblick:



Die Eingangsspannung e wird über einen Spannungsteiler $\mathfrak{R}_1/\mathfrak{R}_2$ geteilt und die Spannung an $\mathfrak{R}_2$ konstant gehalten. Das wird beim Serienverfahren dadurch erreicht, dass $\mathfrak{R}_1$ verändert wird. Die entsprechende Formel für alle interessierenden Grössen ist dann mit (6) und (8a)

$$\left(\frac{\Delta u}{\Delta i_0}\right)_{e = \text{const}} = - r_s \cdot \left(\frac{\Delta u}{\Delta e}\right)_{i_0 = \text{const}} \tag{48}$$

Beim Parallelverfahren wird dagegen $\mathfrak{R}_2$ verändert.
Die allgemeinste Formel ist mit (38) und (42)

$$\left(\frac{\Delta u}{\Delta i_0}\right)_{e = \text{const}} = - R_a \left(\frac{\Delta u}{\Delta e}\right)_{i_0 = \text{const}} \tag{49}$$

Dabei ist bei (48)

$$\mathfrak{R}_1 = r_s$$

und bei (49)

$$\mathfrak{R}_1 = R_a.$$

4. Alle hier durchgeführten Rechnungen gelten nur dann, wenn die Schwankungen (Δe, Δi_0) nicht zu schnell sind. Wie schon oben erwähnt, ist die Phasenbedingung, die zur Stabilisierung notwendig ist, für hohe Frequenzen nicht erfüllbar (Streu- und Röhrenkapazitäten). Ein Netzwerk der oben angegebenen Art schwingt deshalb oft in diesen Frequenzen. Das Schwingen wird verhindert durch Einbau eines Hochpasses. Alle diese Geräte haben deshalb eine „obere Grenzfrequenz" v_g Schwankungen, die langsamer sind als v_g, werden momentan ausgeregelt, für schnellere Schwankungen ist eine gewisse „Einschwingzeit" nötig.
Weil diese hier qualitativ beschriebene Erscheinung in unserer Rechnung unberücksichtigt blieb, gelten eben diese Rechnungen nur für Schwankungen, die langsamer sind als v_g.

Nichtsdestoweniger sind aber auch kompliziertere Rechnungen möglich, die es z.B. gestatten, die Regelzeit für sehr schnelle Schwankungen zu berechnen. Nach unserer Meinung würde das aber an dieser Stelle zu weit führen.

III. Anhang II

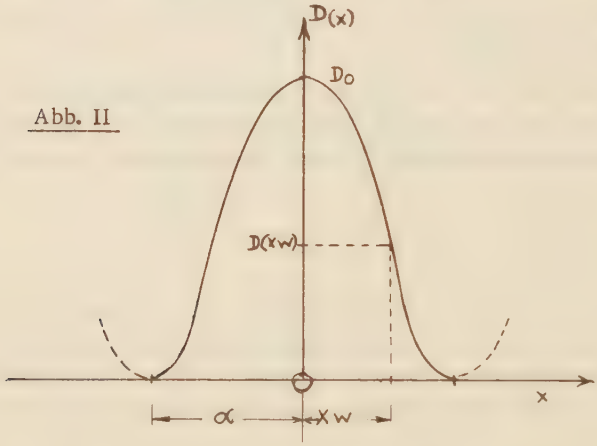
Die Dichteverteilung $D(x)$ eines peaks ist in Abb. T_1 Seite 77 ermittelt worden. Wir wollen für die Rechnung ein Polynom der Form

$$D(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e \qquad (1)$$

annehmen (Abb. II).

Die Konstanten bestimmen sich aus folgenden Bedingungen:

Abb. II



$D(x) = D_0$ für $x = 0$

$D(x) = 0$ für $x = \pm\alpha$

$D'(x) = 0$ für $x = 0$

$D'(x) = 0$ für $x = \pm\alpha$

Ferner sei:

$D(x) \equiv 0$ für $x > -\alpha$

$D(x) \equiv D(x)$ für $-\alpha \leq x \leq \alpha$

$D(x) \equiv 0$ für $x > \alpha$

Dann ergibt sich:

$$D(x) = \frac{D_0}{\alpha_4} x^4 - \frac{2\,D_0}{\alpha_2} x^2 + D_0 \qquad (2)$$

Die Wendepunkte der Kurve fallen auf:

$$\left.\begin{aligned} x_W &= \pm \frac{\sqrt{3}}{3}\alpha \\ D(x_W) &= \tfrac{4}{9} D_0 \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

$2\,x_W$ ist also etwa die Halbwertsbreite. Die Annahme des Polynoms erscheint also gerechtfertigt.

Der Auffängerspalt ist dann am günstigsten eingestellt (in Hinsicht auf das Auflösungsvermögen), wenn b = d (Spaltbreite = Linienbreite) ist; in unserem Falle also $b = 2\alpha$.

Da die gesamte gemessene Intensität allgemein gegeben ist durch:

$$J(x) = \int_{-\alpha}^{x} D(\xi)\, d\xi - \int_{-\alpha}^{x-b} D(\xi)\, d\xi \tag{5}$$

so gilt speziell für $b = 2\alpha$:

$$J(x) = \frac{D_0}{5\alpha^4}\left(10\, x^4\alpha - 40\, x^3\alpha^2 + 80\, x^2\alpha^3 - 80\, x\alpha^4 + 32\alpha^5\right)$$
$$- \frac{D_0}{3\alpha^2}\left(6\, x^2\alpha - 12\, x\alpha^2 + 8\alpha^3\right) + 2\, D_0\alpha \tag{6}$$

und insbesondere für $x = \alpha$

$$J(\alpha) = \frac{16}{15} D_0\alpha \tag{7}$$

und für $x = 0$

$$J(0) = \frac{8}{15} D_0\alpha \tag{8}$$

Für ein gegebenes Δx ist die Intensitätsschwankung am grössten an der Stelle der grössten Steigung von (6). Man hat also zu bilden: $J'(x)$.

Die grösste Steigung von (6) ist dann gegeben durch

$$J''(x) = 0 \tag{9}$$

Das gibt neben zwei unbrauchbaren Werten, den Wert

$$x = 0 \tag{10}$$

Nun gilt, wenn man nur das erste Integral in (5) berücksichtigt (erste Hälfte der Linie):

$$\Delta I(x) = D(x) \cdot \Delta x$$

und für die maximale Schwankung wegen (10):

$$\Delta J_{max} = \Delta J(0) = D(0) \cdot \Delta x = D_0 \cdot \Delta x \tag{11}$$

Diese Schwankung J_{max} sei in Beziehung gesetzt zu der gesamten Intensität an dieser Stelle:

$$\frac{\Delta J_{max}}{J(0)} = \frac{15 \cdot \Delta x}{8 \alpha} \tag{12}$$

Einem bestimmten x entspricht ein H von

$$\Delta H = \frac{H \cdot \Delta x}{2 R} \tag{13}$$

und mit (12)

$$\frac{\Delta J_{max}}{J(0)} = \frac{15 R \cdot \Delta H}{4 \alpha \cdot H} \tag{14}$$

oder

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{4 \alpha}{15 R} \cdot \frac{\Delta J_{max}}{J(0)} \tag{15}$$

Lässt man nun eine maximale Intensitätsschwankung von 10% zu, (diese Schwankung ist mehr oder weniger willkürlich gewählt) dann ergibt sich:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{2 \alpha}{75 R} \tag{16}$$

oder, da bei günstigster Spalteinstellung

$2 \alpha = b =$ Bildbreite ist:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{b}{75 R} \tag{17}$$

Bei PELCHOWITCH (Lit. 25) war:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{b + d}{60 r}$$

Wählt man b = d, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{b}{30 R}$$

Die Stabilität muss nach PELCHOWITCH also nur etwa halb so gross sein wie bei uns. Das hat bei Einstellung auf Flanke (Maximalschwankung) eine Intensitätsschwankung von

$$\frac{\Delta I}{I} = 0.25$$

zur Folge, wie aus (14) folgt. Das ist aber nach unserer Meinung zuviel, um den Kurvenverlauf der Abb. II befriedigend verfolgen zu können.
Setzt man in (17) die entsprechenden Zahlenwerte ein:

$$b = 0.05 \text{ cm}$$
$$R = 20 \text{ cm}$$

so erhält man:

$$\frac{\Delta H}{H} = 3.3 \cdot 10^{-5} \tag{18}$$

Dieses $\Delta H/H$ entspricht einem Δx von

$$\Delta x = \frac{2\,b}{75} = \frac{4\alpha}{75} \tag{19}$$

Da gilt: $\Delta I(x) = D(x) \cdot \Delta x$

gilt insbesondere bei Einstellung auf Maximalintensität:

$$\Delta I(\alpha - \Delta x) = D(\alpha - \Delta x) \cdot \Delta x \tag{20}$$

und mit (6) und (19)

$$\Delta I = \frac{4\,D_0 \alpha}{75} \cdot \varepsilon \tag{21}$$

mit $\varepsilon = \left(\frac{71}{75}\right)^4 - 2\left(\frac{71}{75}\right)^2 + 1 \approx 16 \cdot 10^{-3}$

also
$$\frac{\Delta I(\alpha - \Delta x)}{I(\alpha)} = \frac{1}{20}\varepsilon \approx 10^{-3} \tag{22}$$

Bei Einstellung auf Maximalintensität ist also die Intensitätsschwankung mit der durch (18) gegebenen Konstanz des Feldes um 2 Grössenordnungen kleiner als bei Einstellung auf Flanke.
Für ein gegebenes ΔV (Spannungsschwankung) gilt:

$$\Delta x = R\,\frac{\Delta V}{V} \tag{23}$$

Deshalb muss sein:

$$\frac{\Delta V}{V} = 2\,\frac{\Delta H}{H} \tag{24}$$

Lebenslauf

Ich, Karleugen Habfast, bin am 20. Juli 1930 als Sohn des Fabrikanten Albert Habfast und seiner Ehefrau Martha, geb. Blikle in Tübingen/Neckar geboren.

Meine Volksschulausbildung erhielt ich in Balingen/Württ. Die Oberschule besuchte ich in Balingen/Württ. und in Ebingen/Württ. Im Juli 1950 legte ich an der Oberschule Ebingen/Württ. die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1950/51 immatrikulierte ich mich an der Universität Mainz. Dort studierte ich 4 Semester Physik und Mathematik.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich mein Studium an der Universität München und bestand im Juli 1953 die Diplom-Vorprüfung für Physik.

Im Oktober 1953 begann ich mit der Ausarbeitung meiner Diplomarbeit und im Juli 1954 mit den experimentellen Untersuchungen zu meiner Doktorarbeit.

Beide Arbeiten wurden im Physikalisch-Chemischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Dickel durchgeführt.

Im Mai 1957 legte ich die Diplom-Hauptprüfung für Physiker ab.

Seit Juni 1957 bin ich im Institut für Bodenkunde und Standortslehre der Forstlichen Forschungsanstalt München als wissenschaftlicher Assistent tätig.